

ACS
art conservation support

Ioan ISTUDOR

Noțiuni de chimia picturii

Prefață

Lucrarea *Noțiuni de chimia picturii* reprezintă o importantă verigă a cercetării privind caracterul interdisciplinar de abordare a conservării monumentelor istorice. Cercetările istoricilor de artă, ale arhitecților sau arheologilor, sunt completate de cercetările fizico-chimice, toate acestea reprezentând un efort colectiv pentru o justă evaluare a intervențiilor de conservare-restaurare.

Conținutul lucrării de față este rezultatul unei experiențe de aproape cincizeci de ani, în domeniul restaurării monumentelor istorice, cu aplicații directe pentru componentele artistice. Pasiunea pentru domeniul chimiei a inginerului Ioan Istudor, absolvent al Institutului Politehnic București, secția *Chimie de sinteză*, promoția 1951, a fost orientată către problemele specifice conservării patrimoniului datorită unui fericit complex de împrejurări[1]. Pornind de la simple solicitări privind analiza unor mortare de epocă a fost atras de conservarea patrimoniului cultural din pasinea de a desluși întregul evantai de aspecte privind investigațiile chimice particularizate acestui domeniu, mai puțin căutat de chimiști. Trebuie subliniat faptul că inginerului chimist Ioan Istudor îi revine meritul de a fi înființat în anul 1962 *primul laborator* de analize chimice din România, în vederea conservării și restaurării monumentelor istorice pentru ca, mai târziu, în 1983 să înființeze *Laboratorul de chimie* la secția de Artă Monumentală – Restaurare a Institutului de Arte Plastice „Nicolae Grigorescu" din București. În această instituție de învățământ, în calitate de lector, a predat cursurile de chimie și etiopatogenie a picturilor murale, asigurând astfel formarea de bază a viitoarelor generații de restauratori, până în anul 2002.

Treptat, pe măsura preocupărilor pentru dezvoltarea restaurării picturilor murale, prin organizarea primului șantier-școală la Biserica Mănăstirii Humor, în anul 1970[2], inițiativă ce aparține profesorului Vasile Drăguț, chimistul Ioan Istudor a fost implicat în identificarea particularităților privind analiza structurii tehnologice a picturilor murale, analize cantitative

---

[1] Ca rezultat al colaborării cu ing. Dinu Moraru, autorul publică împreună lucrarea „*Cercetări în legătură cu extragerea și reașezarea frescei sub forma peliculei de culoare*", în anul 1963, unde redă primele încercări, la noi în țară, de extragere în tehnica *strapo* și transpunere a stratului de culoare pe un nou suport. După unele experimentări de extragere efectuate la Biserica Curtea Domnească din Târgoviște, obține brevetul cu denumirea „*Soluție pentru extragerea și transpunerea picturilor murale, prin tehnica smulgerii*", cu nr. 58463, 13.05.1970, autori Dinu Ștefan Moraru și Ioan Istudor.

[2] Este momentul de început care marchează formarea primilor restauratori de pictură murală din țara noastră sub îndrumarea cunoscuților specialiști Laura și Paulo Mora și Paul Philipot, fiind asistați de chimistul Ioan Istudor și istoricii de artă Alexandru Efremov și Mioara Mocanu. Specialiști din partea română formați la ICCROM, Italia, au fost Constantin Blendea și Nicolae Sava.

și calitative a mortarelor și pigmenților, în același timp fiind de un real ajutor restauratorilor, în deslușirea proceselor chimice specifice mijloacelor de curățire și a fixativilor folosiți în restaurare. Pasiunea pentru cercetare și partea aplicată, pornind de la aspectele experimentale, a dus la obținerea unor brevete de invenție, cel mai important pentru restauratorii epocii fiind cel din anul 1972, în colaborare cu restauratorul Gheorghe Ciobanu, prin care s-a fundamentat din punct de vedere chimic o invenție privind un adeziv denumit generic, *dispersie transparentă de caseinat de calciu*[3]. Trebuie menționat faptul că acest produs a fost singurul adeziv accesibil în țara noastră, din punct de vedere comercial, până în 1989. Restauratorii l-au folosit curent pentru refacera adeziunii stratului de culoare în tehnica picturii *a fresco*, chiar și în prezent de către unii restauratori care au rețineri privind utilizarea pe scară largă a rășinilor sintetice.

Această carte, aflată la a treia ediție, revăzută și adăugită, este rezultatul unui permanent interes din partea restauratorilor și mai ales a studenților, fiind prima publicație de specialitate privind chimia aplicată în restaurare, de la noi din țară. Fără a avea pretenția unei analize detaliate a lucrării, voi încerca, sintetic, o scurtă prezentare.

În structura acestei lucrări se disting trei părți importante. Prima se referă la *noțiunile de chimie generală și chimie organică* unde, încă din capitolul întâi, cititorul interesat descoperă noțiunile de bază ale chimiei, pornind de la structura atomului și urmărind, prin limbajul specific, diferitele caracteristici și clasificări. În capitolul privind *noțiunile de chimie organică*, se face un studiu preliminar al compușilor organici, adică al celor care au la bază elementul carbon, ceea ce îi diferențiază fundamental de combinațiile anorganice, din punct de vedere structural.

În partea a doua a lucrării se vorbește despre *materialele pentru pictură și restaurarea picturii* unde restauratorii pot descoperi o clasificare detaliată și o prezentare a caracteristicilor pigmenților, informații esențiale în abordarea metodologică a intervențiilor, descoperind aici și diferitele forme de alterare a acestora. De asemenea, aflăm un important capitol despre lianți, începând de la cei anorganici, folosiți în tehnicile murale, precum și a celor de natură organică, specifici picturii pe lemn sau pânză. Următoarele capitole se referă la sicativi, plastifianți, verniuri, rășini naturale, polimeri sintetici, ceruri și apoi, în capitolul zece se prezintă solvenții și alte substanțe folosite în restaurarea picturilor. Ultimele capitole sunt rezervate descrierii agenților de suprafață, enzimelor, reactivilor chimici și altor substanțe folosite în restaurare. În fiecare dintre aceste ultime capitole identificăm definiții și considerații generale, care sunt urmate de o clasificare și de o prezentare a proprietăților produselor luate în discuție. Trebuie remarcat, în mod deosebit, că un factor important în degradarea operelor de artă expuse în natură este cel prezentat în capitolul al șaisprezecelea. Acesta se referă la *poluarea chimică a aerului* și *la alterările produse operelor de artă*. Lui i se

---

[3] Brevetul pentru *dispersia transparentă de caseinat de calciu* are nr. 57358 și a fost emis în data de 17.10. 1972. Pentru o altă cercetare, privind protejarea picturilor murale interioare de acumulările de fum, a primit brevetul „*Lumânare fără fum*", cu nr. 70891, în 18.11.1976, autor ing. chimist Ioan Istudor

adăugă, în capitolul următor, procesele care duc la apariția *eflorescențelor*, cauzele și degradările determinate de acțiunea mecanică a acestora, prin care se produc importante modificări structurale și estetice.

Partea a III-a, referitoare la *Cercetări de laborator asupra unor picturi murale și iconostase din monumentele României, sec XIV – XX*, completează edițiile anterioare. Cercetările respective dau o notă specifică lucrării. Amplul studiu privind compoziția suportului și natura pigmenților folosiți în tehnicile *a fresco* și *a secco*, clasificate pe zone geografice și perioade istorice, oferă specialiștilor în domeniu (istorici de artă, arhitecți și restauratori) o imagine de ansamblu asupra evoluției tehnicilor picturii până în secolul al XX-lea. Toate aceste informații sunt rezultatul analizelor de laborator prelevate de la mai mult de 300 de monumente din România.

Un ultim capitol se referă la unele *aspecte inedite din activitatea de șantier*, impresii ale unui subtil observator care, cu umorul său caracteristic, face ca acest riguros domeniu să atragă atât generațiile tinere, cât și pe cei care îi poartă respectul și admirația unei îndelungate colaborări. Printre aceștia se numără și autorul acestor rânduri. În numele generațiilor de restauratori îi mulțumim Domnului Istudor pentru dăruirea și dedicarea dovedită față de conservarea valorilor de patrimoniu, precum și față de cei care trudesc în acest domeniu.

Prof. univ. dr. Oliviu Boldura

Introducere

Realizarea unei picturi presupune stăpânirea, de către autorul acesteia, a unei tehnologii artistice temeinice cu ajutorul căreia acesta va crea lucrări reprezentative ce vor dăinui peste ani. Dar, pe lângă tehnologia utilizată, conservarea în timp a operei de artă mai este influențată de tipul și calitatea materialelor folosite. Din observațiile efectuate asupra a numeroase lucrări de dată relativ recentă, materialele pentru pictură preparate industrial ridică probleme în ceea ce privește buna lor conservare în timp. Științele exacte, în speță chimia și fizica, oferă astăzi cunoștințele necesare pentru abordarea științifică a elementelor ce stau la baza unei tehnologii artistice verificate în timp. Astfel, pentru ca un pictor să devină și un bun restaurator pentru o anumită tehnică picturală, el trebuie să-și însușească cunoștințe suplimentare de ordin tehnic, dar nu numai, pentru a cunoaște problemele specifice acestei preocupări.

Restaurarea științifică a operelor de artă plastică reclamă din partea restauratorilor o serie de cunoștințe multidisciplinare, elementare, care să-i îndrume în diagnosticarea diferitelor fenomene de alterare ale operei ce urmează a fi restaurate. Din acest motiv, pe lângă cunoștințele legate de profesiunea artistică, restauratorul trebuie să-și însușească o serie de cunoștințe tehnice, elementele specifice de chimie fiind indispensabile. Această abordare va permite restauratorului punerea unui diagnostic corect și totodată îi va permite orientarea către metodele și materialele cele mai compatibile cu opera de artă.

Cunoașterea tehnicilor de elaborare a picturilor, a evoluției lor, precum și a materialelor de epocă, a proprietăților acestora, în special a conservabilității lor în timp, sunt câteva dintre elementele ce trebuie cunoscute de un specialist pentru a-și exercita meseria cu profesionalism. Lipsa cunoștințelor elementare în acest domeniu va conduce la efectuarea unor tratamente hazardate, de cele mai multe ori greșite, care pot pune în pericol integritatea operei. Numeroase sunt exemplele ce pot induce în eroare un restaurator, cu atât mai ușor dacă el nu posedă cunoștințele de bază, care să-l ferească de interpretări și tratamente incorecte. Folosirea unor soluții sau metode de tratament insuficient studiate sau verificate pe o perioadă mai lungă de timp, sau nerespectarea tehnologiei de aplicare a unor produse, au condus de multe ori la apariția unor noi tipuri de degradări suplimentare față de cele existente.

În trecut, elaborarea operelor de artă se făcea pe baza cunoștințelor despre materiale și metode de lucru, transmise oral sau în scris, din generație în generație, sub forma unor tratate sau erminii, îndrumătoare importante pentru artiștii respectivi[1]. Acumularea cunoștințelor despre comportarea diferitelor materiale în timp, rezultate în urma observațiilor și experimentărilor a generații de pictori, descrise în aceste manuale, este foarte importantă atât pentru pictori cât și pentru

[1] Dionisie din Furna, *Carte de pictură*, Editura Meridiane, București, 1979; *Erminia Picturii Bizantine*, Editura Mitropoliei Banatului, 1979.

restauratori, care beneficiază astfel de transmiterea unei bogate experiențe. Cercetând asemenea manuale găsim recomandări privind, de exemplu, metodele de utilizare a unor pigmenți ca roșul cinabru sau miniul de plumb, indicații tehnice despre prepararea pigmenților, a grundurilor și suportului în diverse tehnici de pictură și în general multe sfaturi privind rezolvarea ideilor artistice.

Referitor la intervențiile restauratorilor asupra operei de artă, se știe că nici un restaurator, oricât de bine instruit ar fi, nu poate să redea decât starea actuală a materiei originale[2]. Materia suferă modificări în timp, îmbătrânește. Materialele de pictură de natură organică (lianți, verniuri), sub influența luminii, a oxigenului din aer, a umidității, suferă modificări în timp, atât în ceea ce privește tonurile de culoare, cât și structura. Astfel, lianții devin rigizi iar verniurile se îngălbenesc, devin opace etc.

Între diferitele tipuri de alterări posibile trebuie făcută, însă, obligatoriu o distincție. Despre unele lucrări se spune că s-au patinat sau că sunt acoperite de „patina vremii". Dar ce se înțelege prin patină? Una din definițiile pe care le considerăm atotcuprinzătoare, apreciază patina ca fiind rezultatul alterărilor fizico-chimice normale pe care le suferă opera de artă în decursul timpului[3]. În context, trebuie făcută o distincție între alterările normale și cele anormale, cauzate de acțiunea distructivă a unor factori ce acționează accidental. Astfel, conform definiției de mai sus, degradarea (înverzirea) pigmentului azurit pe zonele de igrasie, așa cum se observă pe multe picturi murale, nu este o patină. Într-adevăr, fenomenul s-a produs accidental, datorită acțiunii prelungite a umidității asupra azuritului, deci este o alterare anormală. De asemenea, nu este normal ca pigmentul roșu miniu de plumb să devină brun-închis, în anumite condiții (în funcție de tehnica de lucru), din cauza formării dioxidului de plumb.

În cele ce urmează, vom căuta să abordăm o serie de probleme specifice, care să-i conducă pe restauratori la însușirea acelor cunoștințe necesare explicării științifice a unor fenomene observate pe picturi și la înlăturarea intervențiilor empirice asupra operelor de artă, intervenții care nu țin seama de structura operei, de proprietățile materialelor vechi sau a celor noi folosite în restaurare. Între altele, aceasta presupune ca restauratorul de pictură să cunoască opera sub toate aspectele, inclusiv cele tehnice.

Alegerea capitolelor de chimie și a subiectelor tratate în această lucrare, sunt izvorâte din necesitățile practice ale diferitelor șantiere de restaurare, constatate pe o perioadă de peste patru decenii de contact nemijlocit cu pictorii și restauratorii de diverse tehnici de pictură și au fost concretizate în cadrul cursului de chimie pentru restauratorii de pictură din cadrul Universității de Artă din București, ținut între anii 1975-1980 și 1991-2002. Notele acestui curs constituie baza lucrării de față. Noțiunile elementare prezentate aici vor trebui aprofundate, după caz, prin studierea lucrărilor de specialitate recomandate în bibliografie.

Interesul manifestat de restauratorii de pictură pentru cunoașterea și înțelegerea unor fenomene legate în special de conservarea și restaurarea picturilor, concretizat

---

[2] Philippot, P., *La Notion de la patine et le netoyage des peintures*, Institut Royal du Patrimoine Artistique, Bulletin IX, 1986, p. 138 - 143.
[3] Philippot, P., op. cit., p. 139.

printre altele și prin epuizarea rapidă a tirajelor celor două ediții anterioare, a fost un îndemn pentru mine de a mă gândi la o nouă ediție a cărții „Noțiuni de chimia picturii".

Această ediție am gândit-o să conțină pe lângă revizuirile obișnuite și un capitol nou, referitor la fenomenul de eflorescență întâlnit atât de des pe picturi murale. Am introdus și trei anexe (nr. 9, 10 și 11) pe care le-am considerat utile pentru informarea restauratorilor, ce se referă la pigmenții („văpselele") ce au circulat la noi cel puțin în secolul al 19-lea, dacă nu chiar și mai înainte. Aceste anexe sunt extrase din manuscrisul lui Gheorghe zograf, scris în 1841 și publicat de episcopul Râmnicului, Ghenadie, în 1891. Am reprodus în anexe ortografia ediției intitulată Iconografia, apărută în anul 1903[4].

Am introdus de asemeni în aceste anexe și rezultatele investigațiilor chimice personale prilejuite de intervențiile de restaurare a picturilor murale din România între anii 1962 și 2010 (350 poziții)[5]. Analizele chimice au fost efectuate pe un număr mic de probe ce au putut fi prelevate de cele mai multe ori înainte de începerea lucrărilor propriu-zise de restaurare (în faza de proiect). Rezultatele analizelor ar fi rămas necunoscute dacă nu ar fi fost publicate.

Atât restauratorii cât și istoricii de artă dispun acum de o bază de date tehnice pentru a-și forma o viziune mai cuprinzătoare asupra tehnicilor picturilor murale practicate în Romania în secolele trecute.

Investigațiile chimice pot fi continuate cu prilejul restaurărilor viitoare pentru ca tabloul tehnicilor murale de la noi să fie cât mai complet.

Alese mulțumiri sponsorilor, care prin contribuția lor au asigurat suportul economic necesar editării acestei cărți:

- Administrația Fondului Cultural Național (AFCN);
- restauratorilor: Cornelia și Dinu Săvescu, Oliviu Boldura, Dana Postolache, Ioan Darida, Carmen Solomonea, Ion Chiriac.

Imaginile prezentate în carte reprezintă în mare parte pictură murală sau prelevări de la monumentele din nordul Moldovei datorită activității intense a autorului în această zonă și parteneriatului cu S.C. CERECS Art S.R.L. Imaginile la microscop au fost realizate în laboratorul Muzeului Național de Istorie a României (MNIR) după probele autorului. Imaginile reprezentând probele examinate la microscop, graficele FTIR și macrofotografiile SEM au fost efectuate de restaurator Rui Bordalo.

Apariția acestei ediții nu ar fi fost posibilă fără efortul depus de președintele Asociației Art Conservation Support (ACS), Anca Dină și restaurator Teodora Poiată, pentru realizarea unei cărți la un înalt nivel tehnic și artistic, cărora le mulțumesc foarte mult.

Lucrarea se adresează studenților secțiilor de pictură și restaurare pictură, pictorilor și restauratorilor de pictură, chimiștilor, elevilor de la școlile de artă, precum și tuturor celor interesați de restaurarea și conservarea lucrărilor de pictură.

---

[4] *Iconografia, Arta de a Zugrăvi Biserici și Icoane Bisericești*. Tipografia Cărților Bisericești, București, 1903, p. 292, 296, 297.

[5] O parte din obiectivele din această anexă au fost publicate în *Revista Monumentelor Istorice*, anul LXXII, 2001-2003, p. 76-100.


Realgar,

Partea I

Noțiuni de chimie generală și chimie organică

Capitolul 1

Noțiuni de chimie generală

1.1. Fenomene fizice și chimice. Atomi, molecule

Întreg universul este constituit din materie. Aceasta stă la baza alcătuirii diferitor substanțe naturale (existente în natură) sau artificiale (preparate de oameni). O cantitate de materie cu formă proprie constituie un corp. Substanțele se deosebesc între ele prin proprietăți caracteristice, care, la rândul lor, se manifestă prin fenomene fizice și chimice.

Fenomenele fizice produc substanțelor schimbări calitative, reversibile. Apa de exemplu, la temperatură scăzută îngheață. Dacă sursa de răcire nu mai acționează, gheața se topește. S-a produs doar o schimbare a stării de agregare a apei.

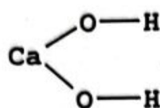
Fenomenele chimice produc schimbări profunde în compoziția corpurilor. Alterarea azuritului sau a miniului de plumb (procese amintite anterior) sunt fenomene chimice. La fel, arderea cărbunilor sau ruginirea (oxidarea) fierului.

Procedeele folosite în chimie pentru rezolvarea unor probleme se bazează pe observație, ipoteze și experiențe. Ipotezele sunt presupuneri care se emit de către cercetători pentru explicarea unor fenomene. Dacă sunt verificate prin experiență devin certitudini și astfel se emit legi sau teorii.

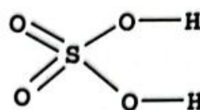
În concepția actuală, materia este formată din *atomi*. Noțiunea de atom („indivizibil", în limba greacă) se datorează filozofilor greci Leucip și Democrit și corespunde celei mai mici părți dintr-un element chimic care păstrează proprietățile fizice și chimice ale acestuia. Mai mulți atomi se unesc pentru a forma o substanță. Cea mai mică parte din substanță care mai păstrează proprietățile acesteia, constituie o *moleculă*.

Substanțele compuse din atomi de același fel se numesc *elemente*. Prin combinarea mai multor atomi diferiți se obțin substanțe compuse sau *compuși chimici*. Aceste substanțe pot fi descompuse în elementele din care provin. Din cele 108 elemente chimice cunoscute, 92 sunt naturale, restul – cunoscute sub numele de transuraniene – fiind obținute în laborator. Elementele chimice se reprezintă prin *simboluri* (de exemplu, clorul are simbolul Cl, calciul Ca, oxigenul O, etc). Compușii chimici sunt reprezentați prin *formule chimice*. Formulele chimice pot fi *brute* sau empirice, atunci când se indică felul atomilor și raportul numeric între ei, în combinația respectivă. De exemplu, formula brută a celulozei este $(C_5H_{10}O_5)n$, a etanului C_2H_6. Atunci când se indică atât felul atomilor cât și numărul lor într-o moleculă, formula respectivă este o *formulă moleculară* sau reală (de exemplu, hidroxidul de calciu $Ca(OH)_2$ sau acidul sulfuric H_2SO_4). Formula moleculară

poate fi aceeaşi cu formula brută sau un multiplu al acesteia. Determinarea masei moleculare va lămuri această situaţie. Formula care indică modul de legare a atomilor între ei în moleculă, este o *formulă de structură*:



Hidroxid de calciu



Acid sulfuric

Formule structurale

Fiecare element chimic se caracterizează printr-o masă proprie. De exemplu, masa unui atom de hidrogen este 1,673 x 10^{-24}. Întrucât aceste mase absolute sunt greu de utilizat, se folosesc *mase atomice relative*, definite ca fiind raportul între masa atomică a elementului şi masa a 1/12 parte din masa atomică a izotopului C_{12}. Calculată astfel, masa atomică a hidrogenului este 1,008, a oxigenului 15,999, etc. Masele atomice pentru toate elementele sunt redate în tabele.

O cantitate dintr-un element exprimată în grame ce corespunde numeric cu masa atomică a elementului respectiv, reprezintă un *atom gram*. Masa unui atom gram de hidrogen este 1,008 g, a celui de oxigen 15,999 g.

Masa moleculară sau masa molară reprezintă suma maselor atomice ce constituie molecula. Cantitatea din substanţa respectivă exprimată în grame, egală numeric cu masa moleculară reprezintă o *moleculă gram*. Prezentăm în continuare câteva exemple privind calculul maselor molare (masele atomice luate în calcul sunt: azot =14, carbon =12, oxigen =16, hidrogen =1):

a) masa moleculară a hidroxidului de calciu, $Ca(OH)_2$ este obţinută prin însumarea maselor atomice ale calciului 40, a oxigenului 16, a hidrogenului 1:
$Ca(OH)_2$ = 40 g/mol + 2 x (16 g/mol + 1 g/mol) = 74 g/mol

b) masa moleculară a carbonatului de amoniu este:
$(NH_4)_2CO_3$ = 2 x (14 g/mol + 4 g/mol) + 12 g/mol + (3 x 16 g/mol) = 96 g/mol

Elementele au capacităţi de combinare diferite, caracteristice. Această capacitate se numeşte *valenţă*. Drept unitate s-a luat valenţa hidrogenului. Astfel, după o formulare mai veche, valenţa unui element indică numărul atomilor de hidrogen care se pot combina sau care pot fi înlocuiţi cu un atom al elementului respectiv. Clorul se combină cu un atom de hidrogen pentru a forma acidul clorhidric (HCl); clorul este, deci, monovalent. Oxigenul se combină cu doi atomi de hidrogen pentru a forma apa, (H_2O); prin urmare oxigenul este bivalent. Tot astfel, în amoniac, azotul este trivalent (NH_3). Carbonul este tetravalent (CH_4). În concepţia modernă, noţiunea de valenţă a fost lărgită, înlocuindu-se cu noţiunea de *stare* sau *număr de oxidare* (v. cap. 1.20.5). Valenţa este consecinţa directă a structurii electronice exterioare a elementului respectiv şi a poziţiei lui în sistemul periodic al elementelor (v. cap. 1.2.2).

1.2. Structura atomului. Izotopi

Atomii sunt formați din particule elementare. În jurul unui *nucleu* se rotesc *electronii* pe orbite eliptice, cu viteze foarte mari. Aceștia au sarcini electrice negative. Toată masa atomului este concentrată în nucleu sub formă de particule numite *protoni* și *neutroni*. Protonii constituie sarcina pozitivă a atomului. Atomii fiind neutri din punct de vedere electric, numărul de sarcini negative dat de electroni este egal cu numărul de sarcini pozitive dat de numărul de protoni. Numărul de protoni se notează cu Z și constituie *numărul atomic*, fiind una din mărimile fundamentale ce caracterizează un element. A doua mărime fundamentală o constituie *numărul de masă*, dat de numărul de protoni și numărul de neutroni din nucleu. În continuare prezentăm două exemple (cazul hidrogenului și heliului), care ilustrează noțiunile prezentate anterior. Atomul de hidrogen are un electron și un nucleu format dintr-un proton. Numărul atomic Z este 1, iar cel de masă 1. Heliul are 2 electroni, 2 protoni și 2 neutroni. El are numărul atomic Z = 2 și numărul de masă 4 (v. Anexa 2).

Există însă și elemente care au același număr atomic Z (deci același număr de protoni și de electroni) dar numere de masă diferite. Aceste elemente se numesc *izotopi*. De exemplu, hidrogenul are trei izotopi: doi stabili - H_1^1 (protiul) și H_1^2 (deuteriul) - și unul radioactiv, artificial - H_1^3 (tritiul). Clorul are doi izotopi cu numerele de masă 35 și 37. Masele atomice, așa cum sunt publicate în tabele, reprezintă valori medii ale amestecului de izotopi, ținându-se seama de masa fiecărui izotop și de proporția izotopului în amestec (de exemplu, în tabele elementul clor este notat cu masa atomică 35,5, aceasta fiind media ponderală a celor doi izotopi cu masele 35 și 37). Carbonul are doi izotopi stabili C_6^{12} și C_6^{13}, precum și un izotop radioactiv C_6^{14}. De o importanță practică deosebită se bucură izotopul C_6^{14}. Determinarea lui în diverse obiecte vechi este folosită cu succes în cercetarea arheologică pentru datări de obiecte cu vârsta cuprinsă între 10.000 și 25.000 ani (eroarea fiind cuprinsă între 1,5-1,6%)[1]. O altă aplicație interesantă a determinării izotopilor radioactivi din materiale, o constituie depistarea picturilor falsificate[2].

---

[1] Acest izotop se formează în natură prin acțiunea neutronilor din razele cosmice asupra azotului din aer: N_7^{14} (7 protoni + 7 neutroni) + un neutron = C_6^{14} (6 protoni + 8 neutroni) + un proton. Carbonul radioactiv C_6^{14} (notat $C^{\bullet}$) reacționează cu oxigenul din aer: $C^{\bullet} + O_2 = C^{\bullet}O_2$. Dioxidul de carbon cu carbon radioactiv este antrenat de apele de ploaie pe pământ și este absorbit de vegetale, de unde ajunge și în regnul animal. Cantitatea de C^{14} din țesuturi este constantă, pe măsură ce se consumă, ea se înlocuiește cu alta. În momentul în care planta este scoasă din circuitul natural (de exemplu tăiată), cantitatea de C^{14} radioactiv nemaifiind înlocuită, se micșorează prin dezintegrări naturale. Considerând că în natură cantitatea de C^{14} a rămas constantă și că perioada sa de înjumătățire este de 5.730 ani, se calculează vârsta obiectului. Metoda se aplică pentru toate obiectele ce conțin carbon.

[2] Sunt bine cunoscute falsurile produse de artistul olandez Han van Meegeren. Acesta a fost acuzat de a fi vândut germanilor în timpul celui de al doilea război mondial, picturi din patrimoniul național olandez realizate de Vermeer și de alți pictori. În ciuda expertizelor efectuate de reputați experți, Van Meegeren a declarat că lucrurile vândute erau falsuri făcute de el. Adevărul s-a stabilit cu exactitate în anul 1968 prin efectuarea unor analize speciale privind evoluția cantitativă a unor izotopi radioactivi (plumb 210 și radiu 226) din pigmentul alb de plumb, pigment dovedit astfel a fi de fabricație recentă. Detalii asupra acestui subiect sunt date de Bernard Keisch în *Secret of the Past. Nuclear Energy Application in Art and Archeology*, US. Atomic Energy Commision, Office of Information Services, 1972, p. 75.

Izotopii, având aceeași configurație electronică, au proprietăți chimice identice. Masa atomică diferită, influențează unele proprietăți fizice.

1.2.1. Învelișul electronic al atomilor. Orbitalii

Electronii care intră în structura atomilor, gravitează în jurul nucleului în *straturi* electronice. Electronii care se găsesc la aceeași distanță medie de nucleu formează un strat de electroni. Straturile de electroni se notează cu literele K, L, M, N, O, P, Q, sau cu cifrele 1, 2, 3. .....7, începând de la nucleu către exterior (fig. 1). Fiecare strat de electroni se caracterizează prin valori ale energiei care variază de la stratul cel mai apropiat de nucleu, care are energia cea mai mică, la stratul cel mai depărtat, cu energia cea mai mare. Electronii de pe ultimul strat (cu energia cea mai mare) sunt *electroni de valență*. Acești electroni sunt implicați în reacțiile chimice.

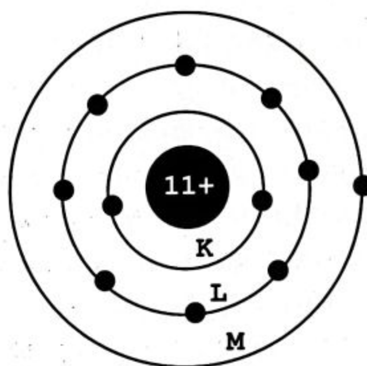


Fig. 1 Straturile de electroni ale atomului de sodiu

Diferitele straturi de electroni pot fi ocupate de un număr determinat de electroni. Astfel stratul K poate primi doi electroni, stratul L opt electroni, stratul M 18 electroni, iar stratul N 32 electroni. Straturile de electroni sunt formate din unul sau mai multe *substraturi* (cu excepția stratului K) care conțin electroni cu același nivel energetic. Substraturile se notează cu cifra corespunzătoare stratului, urmată de o literă ce indică tipul orbitalului.

Orbitalii sunt „nori de electroni" care se rotesc în jurul nucleului, pe orbite speciale. Acestea au forme diferite și se caracterizează prin energii proprii. Sunt patru tipuri de orbitali, notate cu literele *s*, *p*, *d* și *f*. Fiecare orbital poate conține maximum doi electroni. Pe lângă mișcarea de rotație în jurul nucleului, electronii au și o mișcare de rotație în jurul axelor proprii, numită *mișcare de spin*, care se poate produce în același sens cu mișcarea de rotație a electronului pe orbită sau în sens contrar. Dacă cei doi electroni de pe un orbital se rotesc unul într-un sens și celălalt în sens contrar, se spune că electronii respectivi au spin opus și se numesc *electroni cuplați*. Există un singur orbital tip s. Orbitalii tip *p* sunt în număr de trei, cei de tip *d* sunt în număr de cinci, iar cei de tip *f* sunt în număr de 7.

Stratul 1 (K) poate conține maximum doi electroni, notați $1s^2$, stratul 2 (L) poate conține 8 electroni notați cu $1s^2$, $2s^2$, $2p^6$, stratul 3 (M) poate conține maximum 18 electroni notați cu $1s^2$, $2s^2$, $2p^6$, $3s^2$, $3p^6$, $3d^{10}$.

De exemplu, în cazul atomului de sodiu, învelişul electronic format din 11 electroni, se poate reda $1s^2$, $2s^2$, $2p^6$, $3s^1$, iar la atomul de clor cei 17 electroni sunt repartizaţi $1s^2$, $2s^2$, $2p^6$, $3s^2$, $3p^5$. În straturile superioare corespunzătoare perioadelor mari, modul de completare a învelişului electronic este mai complicat.

Când se trece de la un element la altul în sistemul periodic al elementelor, în ordinea creşterii numărului atomic, electronul care se adaugă este numit *electron distinctiv* şi ocupă un orbital de energie cât mai mică.

Numărul maxim de electroni de pe ultimul strat de electroni este opt. Gazele inerte (nobile) au opt electroni în stratul exterior (cu excepţia heliului care are doi). Numărul de opt (octet) corespunde unei configuraţii electronice foarte stabile. În diferitele lor combinaţii elementele tind să-şi completeze octetul, pentru a atinge configuraţia stabilă a unui gaz nobil. Excepţie face hidrogenul care în combinaţiile sale are un dublet de electroni ca şi heliul. Configuraţia de gaz nobil poate fi atinsă prin formarea unor legături chimice electrovalente sau covalente.

1.2.2. Sistemul periodic al elementelor

Aranjând elementele în ordinea crescândă a maselor atomice, D. I. Mendeleev a observat în 1869 că proprietățile chimice ale acestora se repetă periodic. Tabelul întocmit de Mendeleev a primit denumirea de *sistemul periodic al elementelor*. Locul elementelor în tabel este notat cu un număr de ordine. Acesta corespunde cu numărul atomic Z (v. Anexa 1).

În tabel se deosebesc rânduri orizontale (numite *perioade*) și coloane verticale (numite *grupe*). Sunt șapte perioade. Fiecare perioadă începe cu un metal alcalin și se termină cu un gaz nobil, în afară de prima în care se găsesc două elemente: hidrogenul și heliul. Perioadele doi și trei sunt mici, iar perioadele patru, cinci și șase sunt mari și împărțite în șiruri. Grupele, în număr de opt, conțin elemente cu aceeași structură electronică exterioară, au aceeași valență și proprietăți asemănătoare. Elementele din grupa I-a sunt monovalente, cele din grupa a II-a bivalente, din grupa a III-a trivalente, etc. Elementele din aceeași grupă (acestea au aceeași valență) sunt împărțite în subgrupe principale (notate cu A) și secundare (notate cu B).

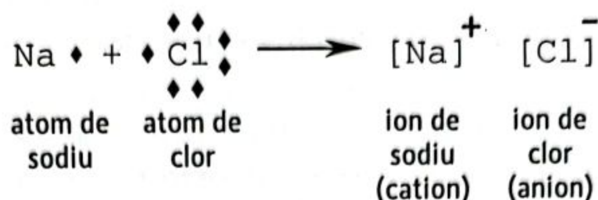
Caracterul electronegativ (metalic) crește în grupă odată cu masa atomică (de sus în jos) și scade în perioadă odată cu numărul grupei (de la stânga la dreapta). Caracterul acid (tăria hidracizilor) crește cu numărul grupei, de sus în jos. Acidul iodhidric este deci mai tare decât acidul fluorhidric. În cazul acizilor oxigenați, tăria lor crește cu numărul grupei, dar scade de sus în jos.

1.3. Legături chimice

Am arătat mai sus faptul că electronii dispuși pe ultimul strat sunt *electroni de valență*, implicați în formarea legăturilor chimice. De modul cum sunt legați atomii între ei în molecule, depind proprietățile substanțelor respective.

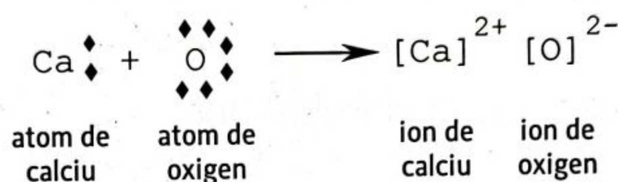
Unii atomi cedează uşor electronii de valenţă, în timp ce alţii acceptă suplimentar aceşti electroni în învelişul lor electronic, în tendinţa de a-și completa octetul pentru

a forma o structură stabilă de gaz nobil. Are loc astfel un *transfer de electroni* după modelul următor:



Transferul de electroni dintre atomii de sodiu și de clor

În exemplul de mai sus observăm că se formează un ion de sodiu pozitiv, denumit *cation* și un ion de clor negativ, denumit *anion*. În cazul oxidului de calciu, transferul decurge astfel:



Transferul de electroni dintre atomii de calciu și de oxigen

Legătura formată se numește *legătură ionică sau legătură electrovalentă.*

În soluție, ionii beneficiază de o independență de mișcare în anumite limite impuse de forțele de atracție dintre ei, motiv pentru care electrovalența nu este o legătură propriu zisă. Combinațiile ionice sunt substanțe solide cu puncte de topire ridicate care conduc curentul electric, în stare topită sau în soluție.

O altă posibilitate de a completa octetul este prin punerea în comun sau participarea a doi electroni, câte unul din fiecare atom care se combină, pentru a forma o configurație de gaz nobil, cu opt electroni pe ultimul strat. Astfel moleculele formate din doi atomi identici, cum este clorul, cu formula electronică $1s^2$, $2s^2$, $2p^6$, $3s^2$, $3p^5$, își pun un electron în comun pe stratul 3 pentru a-și completa octetul la $3s^2$, $3p^6$ (fig. 2):

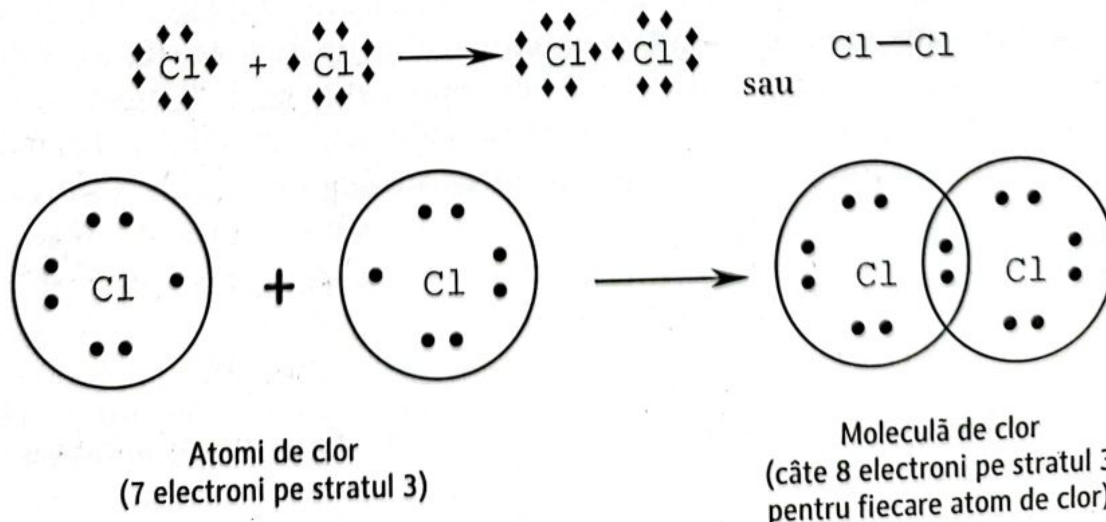
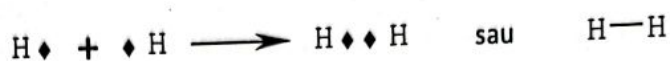


Fig. 2 Punerea în comun a unui electron, în cazul atomilor de clor

Atomul de hidrogen cu configurație electronică $1s^1$ își completează octetul singurului strat pe care îl are, la doi electroni, devenind $1s^2$:



Fiecărei perechi de electroni îi corespunde o liniuță de valență. Legătura formată prin punerea în comun a electronilor se numește *legătură covalentă*. Dacă atomii de la care provin electronii sunt identici, ca în cazul de mai sus, legătura se numește *legătură covalentă nepolară*.

Legătura covalentă, nepolară a hidrogenului și metanului este redată schematic în fig. 3 (formula electronică a carbonului este $1s^2, 2s^2, 2p^2$):

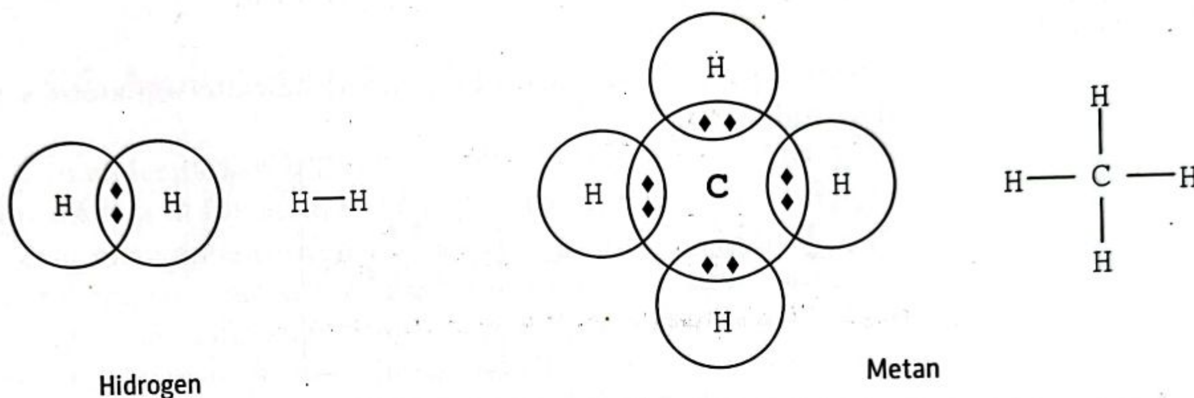
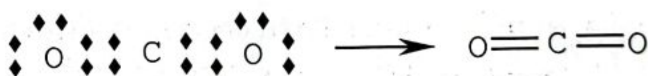


Fig. 3 Legături covalente nepolare

Se pot forma și legături duble, ca în cazul dioxidului de carbon și al etenei (fig. 4) sau legături triple, ca în cazul acetilenei (fig. 5). Acestea pot fi reprezentate și schematic, ca în figurile de mai jos:



dioxid de carbon

Formarea de duble legături la dioxidul de carbon

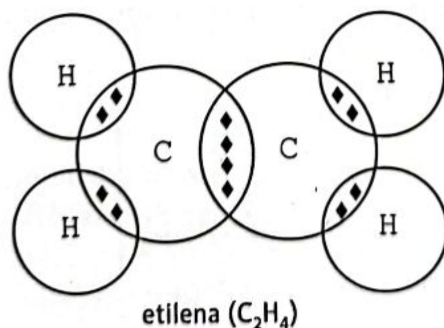


Fig. 4 Legătură dublă la etilenă

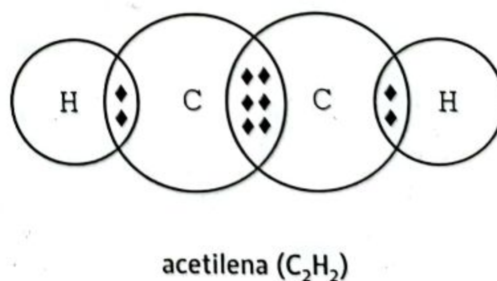


Fig. 5 Legătură triplă la acetilenă

Spre deosebire de legătura electrovalentă, legătura covalentă este rigidă și orientată în spațiu. Atomii sunt legați fix între ei, la o anumită distanță, formând

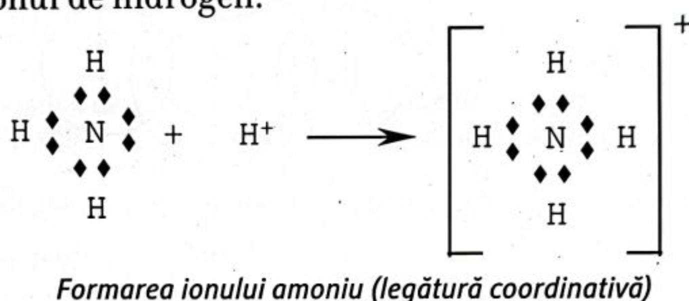
unghiuri fixe. Pentru desfacerea moleculelor unde atomii sunt legați prin covalențe stabile sunt necesare energii mari.

Legături covalente se întâlnesc în aproape toate moleculele combinațiilor organice și ale substanțelor aflate în stare gazoasă la temperatura ordinară. Dacă luăm ca exemplu molecula de amoniac (NH_3), azotul cu configurația electronică $1s^2$, $2s^2$, $2p^3$, cu cinci electroni pe ultimul strat își completează octetul cu trei electroni ai celor trei atomi de hidrogen:



Molecula de amoniac

Cu ceilalți doi electroni neparticipanți, azotul mai poate adiționa alți atomi sau ioni, de exemplu ionul de hidrogen.

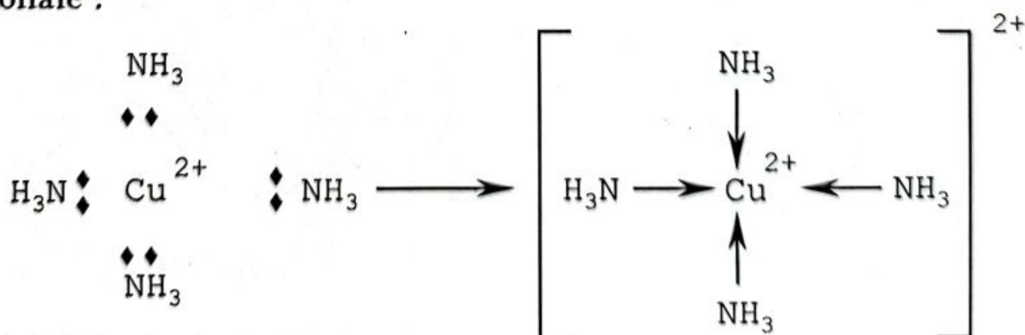


Formarea ionului amoniu (legătură coordinativă)

În acest mod, atomul de azot rămâne cu opt electroni, iar hidrogenul își completează orbitalul stratului de electroni 1 (K) la doi electroni. Atomul de azot cu cei patru atomi de hidrogen formează ionul de amoniu pozitiv, care este un ion complex. Legătura între atomul de azot și ionul de hidrogen se datorează unei perechi de electroni comuni, ca în cazul legăturii covalente, cu deosebirea că ei provin de la un singur atom, cel de azot. În legătura covalentă obișnuită cei doi electroni proveneau de la atomi diferiți.

Legătura covalentă care se formează cu o pereche de electroni proveniți de la un singur atom se numește *legătură coordinativă*. Atomul care cedează perechea de electroni neparticipanți este *donor*, cel care acceptă, *acceptor*.

În același mod, amoniacul formează legături coordinative și cu ionii metalelor tranziționale[3].



[3] Elementele de tranziție sau tranziționale sunt elemente la care completarea cu electroni (numiți „electroni distinctivi") are loc la orbitalii *d* din interiorul atomului, nu într-un orbital exterior. Orbitalii *d* sau *f* sunt parțial ocupați cu electroni.

Cu hidroxidul de cupru, amoniacul formează hidroxidul tetraaminocupric $Cu(NH_3)_4(OH)_2$, o soluţie albastră închisă puternic alcalină folosită ca solvent pentru celuloză (reactivul Schweizer). Coloraţiile albastre ce apar pe tampoanele cu amoniac sau cu carbonat de amoniu aplicate pe pigmenţii de cupru sunt tot combinaţii complexe coordinative solubile.

Un alt tip de legătură se manifestă în metale. Este aşa-numita *legătură metalică*, cu totul particulară faţă de celelalte legături chimice, expuse mai sus. Legătura metalică nu este o legătură dirijată. Electronii de valenţă ai atomului de metal sunt mobili, formează un gaz de electroni care circulă în reţeaua cristalină a metalului ale cărui noduri sunt ocupate de ioni pozitivi. Prezenţa electronilor mobili în reţeaua cristalină a metalului, explică conductibilitatea electrică şi termică a acestuia.

1.4. Molecule polare

În molecule sarcinile electrice ale atomilor sunt concentrate în nucleu (sarcinile pozitive) şi în învelişul electronic (sarcinile negative). Toate sarcinile de acelaşi fel pot fi considerate concentrate într-un singur loc, numit centrul sarcinilor electrice. Când într-o moleculă centrul sarcinilor pozitive coincide cu centrul sarcinilor negative, aşa cum se întâmplă la moleculele biatomice (de clor, azot, hidrogen, etc) la care electronii sunt uniform distribuiţi între cei doi atomi, molecula respectivă este o *moleculă nepolară* (legătura dintre cei doi atomi este o *legătură covalentă nepolară)*. Când aceste centre nu coincid, respectiv electronii de legătură sunt deplasaţi către atomul mai electronegativ aşa cum se întâmplă la moleculele formate din atomi diferiţi (HCl, H_2O, SO_2, etc), molecula este *polară* (legătura dintre cei doi atomi este o *legătură covalentă polară)*.

Asemenea molecule se comportă ca dipoli electrici şi sunt caracterizate prin existenţa unui moment electric (μ). Acesta reprezintă produsul dintre sarcina electrică (e) şi distanţa (d) dintre cele două centre:

$$\mu = e \cdot d$$

Indicarea unui moment electric se face prin sarcini parţiale (fig. 6).

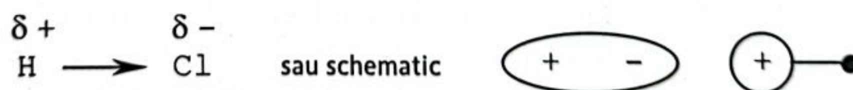
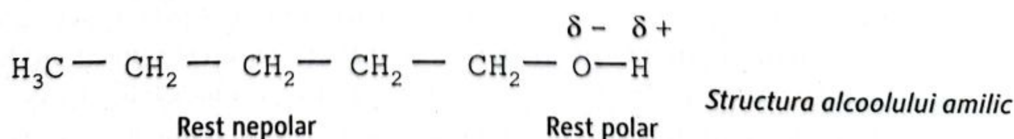


Fig. 6 Reprezentarea unui moment electric

Unele molecule conţin părţi polare şi părţi nepolare. De exemplu, alcoolul metilic CH_3OH, are un rest hidrocarbonat nepolar şi o grupă hidroxil polară. Când partea nepolară este mult mai mare decât cea polară, molecula este puţin polară. De exemplu, alcoolul amilic este mai puţin polar decât alcoolul metilic.



Structura alcoolului amilic

1.5. Legături intermoleculare

Legăturile intermoleculare sunt legături de natură fizică. Moleculele polare, adică acelea care conțin dipoli, se atrag reciproc, partea polară pozitivă a unui dipol atrăgând partea negativă a dipolului unei alte molecule. Are loc o atracție *dipol – dipol*, ca în fig. 7.

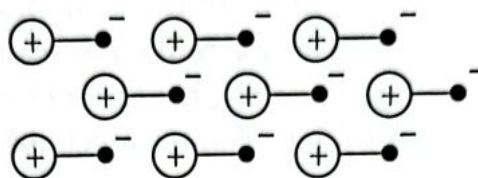


Fig. 7 Atracția dipol - dipol

Datorită sarcinilor electrice moleculele polare exercită atracții electrostatice asupra ionilor. Are loc o *atracție ion-dipol*. Astfel, moleculele dizolvanților polari se grupează în jurul ionilor, conform atracției electrostatice (fig. 8).

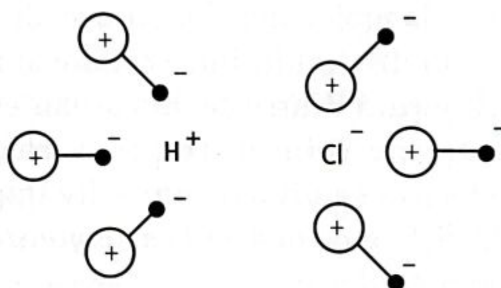


Fig. 8 Atracția ion - dipol

Atomii unor elemente puternic electronegative, ca fluorul, oxigenul, azotul, clorul, au tendința să formeze legături slabe cu atomii de hidrogen din grupele OH. Legăturile formate se numesc *legături de hidrogen*.

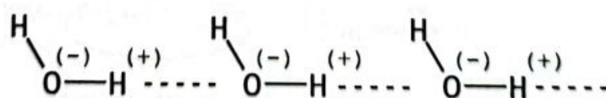


Fig. 9 Legături de hidrogen

Atomul de hidrogen este legat printr-o legătură covalentă de un atom electronegativ și printr-o legătură de hidrogen (cea punctată) cu celălalt atom electronegativ. Moleculele de apă sunt asociate între ele, unite prin legături de hidrogen. Datorită acestor asociații moleculare, moleculele de apă au unele constante fizice (punct de topire, de fierbere, densitate) mai ridicate decât compușii similari cu mase moleculare asemănătoare. Legăturile de hidrogen se formează și între moleculele alcoolilor.

Tot în categoria legăturilor intermoleculare intră și *forțele Van der Waals*.

Acestea sunt forțe slabe, de atracție și de repulsie și se exercită între molecule în stare solidă, lichidă sau la gaze comprimate.

Legăturile de hidrogen, cele polare și forțele Van der Waals, sunt luate în considerație în procesul de dizolvare a unor substanțe ce interesează în procesul de curățire a picturilor.

1.6. Stările de agregare ale materiei

Substanțele se prezintă în natură sub patru aspecte diferite, numite și stări de agregare: starea solidă, starea lichidă, starea gazoasă și plasma.

1.6.1. Starea solidă

Se caracterizează prin formă proprie, volum determinat și coeziune mare între particule. Coeziunea este forța de atracție dintre particulele constituente ale materiei. Substanțele solide se deosebesc între ele atât prin proprietăți fizice (precum greutate specifică, duritate, punct de topire, formă cristalină etc), cât și prin proprietăți chimice. Mărimile numerice prin care se exprimă aceste proprietăți se numesc *constante fizice*. Substanțele solide se prezintă sub două forme: *forma cristalină* și *forma amorfă*.

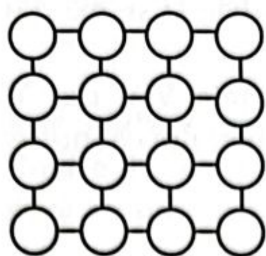
1.6.1.1. Forma cristalină

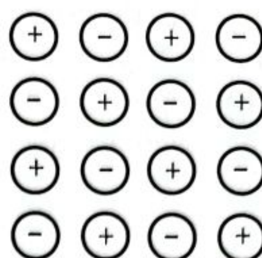
Se caracterizează prin aceea că substanța solidă ia forme ordonate, geometrice, numite cristale. Cristalele au o structură regulată în care particulele componente (atomi, ioni sau molecule) formează o rețea cristalină, ocupând nodurile acesteia. Rețelele cristaline sunt alcătuite din celule elementare de formă paralelipipedică, care se repetă pe cele trei direcții spațiale, până la marginea cristalului. Aceste celule elementare diferă între ele prin lungimea celor trei muchii, prin unghiurile pe care le formează între ele și prin natura și poziția particulelor componente.

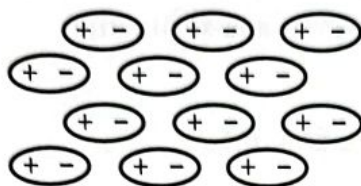
În funcție de natura particulelor ce ocupă nodurile rețelei, se disting patru tipuri fundamentale de structuri de rețele cristaline: atomică, ionică, moleculară și metalică (fig. 10).

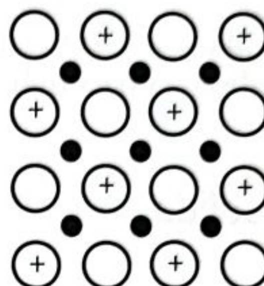
În *rețeaua atomică* nodurile sunt ocupate de atomi legați între ei prin legături covalente. Nu se formează molecule distincte, ci întreg cristalul formează o moleculă mare. Substanțele cu rețele atomice se caracterizează prin duritate mare și punct de topire ridicat. Asemenea cristale sunt puține la număr. Exemple: carbura de siliciu, diamantul, grafitul.

Rețelele ionice au nodurile ocupate de ioni. Ionii pozitivi sunt înconjurați de cei negativi și invers. Între ei se stabilesc forțe de legătură electrostatică. Și aici individualitatea moleculei dispare, întreg cristalul reprezentând o moleculă mare. Duritatea este mai mică, iar punctele de topire mai joase, forțele de legătură fiind aici mai slabe decât covalențele. Astfel de rețele există în săruri.


Model de rețea


Model de rețea


Model de rețea moleculară


Model de rețea metalică

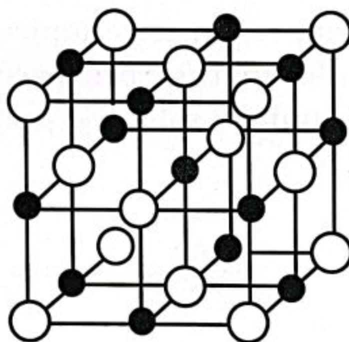

Model de rețea spațială

Fig. 10 Rețele spațiale

Rețelele moleculare sunt formate din noduri ocupate de molecule izolate, nepolare sau puțin polare. Moleculele sunt legate aici prin forțe Van der Waals. În această categorie intră substanțele organice ce au o duritate mică și puncte de topire joase.

În *rețelele metalice* nodurile sunt ocupate de atomi neutri și de ioni pozitivi. Printre ei se găsește un număr oarecare de electroni liberi (ce formează o atmosferă de gaz electronic), care circulă de la un atom la altul. Electronii nu sunt legați de un singur atom și se pot mișca liber în interiorul rețelei metalice. În acest fel se explică conductibilitatea electrică și termică a metalelor.

Formele cristaline (*sistemele de cristalizare*) în care se prezintă cristalele sunt următoarele: cubic, hexagonal, tetragonal, rombic, monoclinic, triclinic și trigonal[4] (romboedric).

---

[4] O altă clasificare grupează criatalele existente în natură numai în șase sisteme de cristalizare, deoarece sistemul trigonal cu forma de bază prisma dreaptă și baza triunghi echilateral este cuprins în sistemul hexagonal cu forma de bază prisma dreaptă cu baza hexagon.

Aceeași substanță solidă se poate prezenta sub mai multe forme cristaline. De exemplu, carbonatul de calciu poate exista sub formă de calcit, cristalizat în sistemul hexagonal sau de aragonit, cristalizat în sistemul rombic. La fel, sulfura de mercur cunoscută ca pigment sub numele de cinabru, cristalizează în sistemul hexagonal și are o culoare roșie sau sub forma cubică de culoare neagră (metacinabru).

Proprietatea substanțelor de a se prezenta sub mai multe forme cristaline, se numește *polimorfism*. Acesta are forme ireversibile (*monotrope*) sau forme reversibile (*enantiotrope*). Formele polimorfe reversibile pot trece una în cealaltă, în funcție de temperatură.

Sulfura de mercur neagră (metacinabrul) este o formă metastabilă, care la temperaturi mai ridicate trece în forma stabilă, roșie.

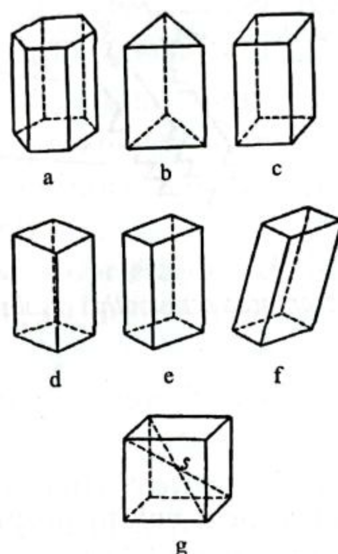


Fig. 11 Sisteme de cristalizare
a = hexagonal, b = trigonal, c = tetragonal
d = rombic, e = monoclinic, f = triclinic, g = cubic

Diferitele forme cristaline ale elementelor, cum ar fi diamantul și grafitul, staniul alb și staniul cenușiu, oxigenul și ozonul, sunt cunoscute sub denumirea mai veche de *forme alotropice*. Pentru elementele solide cristalizate, considerăm că este corectă denumirea generală de polimorfism.

Când mai multe substanțe diferite cristalizează în același sistem, fenomenul se numește *izomorfism*. El se manifestă la substanțele cu compoziție chimică analoagă. De exemplu carbonatul de calciu este izomorf cu carbonatul de bariu. Pe această proprietate se bazează metoda de consolidare a pietrei calcaroase și a tencuielilor pe bază de var cu hidroxid de bariu. Carbonatarea acestuia conduce la formarea cristalelor mixte carbonat de bariu - carbonat de calciu.

1.6.1.2. Forma amorfă

Substanțele care nu pot cristaliza (nu au o structură internă ordonată), se numesc substanțe *amorfe*. Exemple: smoala, sticla, rășinile. Aceste substanțe sunt

formate din molecule de dimensiuni mari (macromolecule). Substanțele amorfe sunt considerate lichide foarte vâscoase, numite și lichide supra-răcite. În cazul unor molecule mari pot exista părți cristaline, orientate și părți amorfe. Schematic, acestea ar putea fi reprezentate ca în fig. 12.

Substanțele amorfe nu au puncte de topire nete, cum au substanțele cristaline. Ele se topesc pe un interval de temperatură. Spre deosebire de substanțele cristaline care sunt *anizotrope* (cu excepția celor cristalizate în sistemul cubic), la care unele proprietăți fizice variază cu direcția în cristal, substanțele amorfe (și cele cristalizate în sistemul cubic) sunt *izotrope*, adică au proprietăți identice în toate direcțiile.

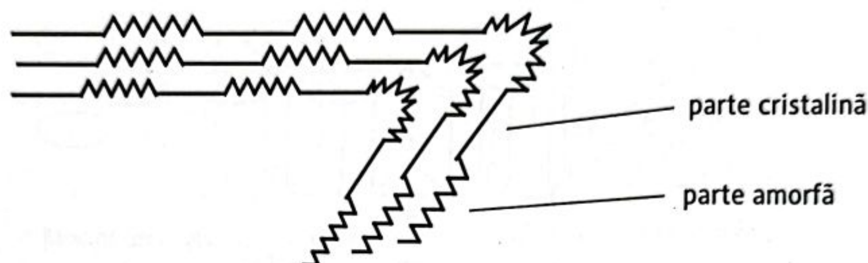


Fig. 12 Reprezentarea schematică a substanțelor amorfe

1.6.2. Starea lichidă

Starea lichidă se caracterizează prin volum propriu, formă variabilă, coeziune mică între molecule și mobilitate mare. Lichidele se deosebesc între ele printr-o serie de proprietăți fizice (punct de fierbere, densitate, vâscozitate, culoare, punct de congelare, indice de refracție, tensiune superficială etc), precum și prin proprietăți chimice.

1.6.3. Starea gazoasă

Substanțele gazoase nu au nici volum, nici formă proprie. Coeziunea dintre molecule este practic nulă, motiv pentru care acestea sunt compresibile și expansibile. Moleculele gazelor se deplasează în spațiu în linie dreaptă cu viteză constantă, ce crește cu temperatura. O moleculă de gaz în condiții normale (la temperatura de 0 °C și presiunea de 760 mm coloană de mercur) ocupă un volum de 22,414 litri. Gazele se deosebesc între ele printr-o serie de proprietăți fizice, ca densitate, difuziune și prin proprietăți chimice.

1.6.4. Schimbarea stărilor de agregare ale substanțelor

Substanțele pot trece dintr-o stare de agregare în alta, prin absorbție sau dezvoltare de căldură. Schematic, transformările se produc ca în fig. 13:

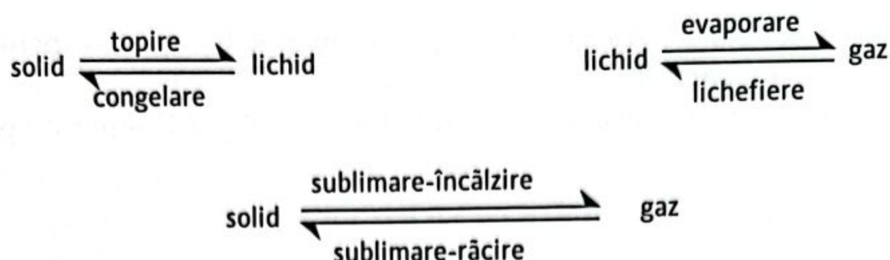


Fig. 13 Schimbarea stărilor de agregare ale substanțelor

1.7. Amestec și substanță pură

În natură substanțele se găsesc în cea mai mare parte sub formă de amestecuri. De exemplu, un minereu poate conține mai multe minerale, dintre care unele colorate pot fi folosite ca pigmenți. Amestecurile pot fi *omogene* sau *heterogene.*

În amestecurile omogene substanțele componente nu se pot distinge cu ochiul liber, așa cum se întâmplă în cazul substanțelor heterogene. În amestecurile omogene proprietățile fizico-chimice sunt identice în toate direcțiile, ca de exemplu într-o soluție de vernis.

În amestecurile heterogene proprietățile fizico-chimice variază brusc în masa substanței, în direcții diferite, ca de exemplu în suspensia de pigmenți în apă pentru pictura în frescă.

Un amestec heterogen poate fi constituit din mai multe faze. Prezentăm în continuare câteva exemple.

a) amestec solid-solid: minereuri, nisip aurifer;

b) amestec solid-lichid: suspensia de pigmenți în apă;

c) amestec lichid-lichid: emulsiile tempera, laptele;

d) amestec lichid-gaz: ceața, norii.

O substanță care prezintă aceleași proprietăți fizice și chimice în toată masa sa, este o substanță *pură.* Substanțele pure se caracterizează prin constante fizice invariabile și proprietăți chimice determinate. Substanțele pure pot fi simple (elementele) sau compuse (apa, alcoolul etc). Cantitățile mici din alte substanțe amestecate în substanța pură se numesc *impurități.* Prezența impurităților într-o substanță pură poate modifica unele proprietăți ale acestora[5]. Substanțele impure se pot purifica prin diferite procedee pe care, cu titlu informativ, le vom enumera mai jos:

a) dintr-un amestec heterogen solid-solid, substanțele pot fi purificate prin mai multe metode ce se aleg în funcție de substanțele ce urmează a fi separate (separarea mecanică, cristalizarea fracționată, sublimarea și dizolvarea selectivă a unor componente);

b) un amestec heterogen solid-lichid poate fi separat prin decantare, centrifugare, filtrare;

c) un amestec heterogen lichid-lichid poate fi separat cu pâlnia de separare;

---

[5] De exemplu, prezența impurităților de sulf (în special sulfuri alcaline) în unii pigmenți sintetici, poate produce alterarea pigmenților pe bază de plumb sau cupru dintr-un amestec de culori.

d) componentele unui amestec omogen solid pot fi separate prin sublimare, topire fracţionată, extracţie;

e) componentele unui amestec omogen lichid-lichid pot fi separate prin distilare fracţionată.

1.8. Masa şi greutatea

1.8.1. Masa

Este o măsură a cantităţii de materie dintr-un corp. Ea este aceeaşi indiferent de locul unde se găseşte. Unitatea de masă este *gramul*, care reprezintă masa unui centimetru cub de apă pură la temperatura de 4 °C (la această temperatură apa ocupă volumul cel mai mic şi are densitatea cea mai mare).

1.8.2. Greutatea

Este o măsură a atracţiei pământeşti asupra materiei conţinută într-un corp. Deoarece Pământul nu este perfect rotund, prezentând denivelări pe suprafaţa sa (munţi, dealuri, câmpii), distanţa de la centrul Pământului până la un corp de pe suprafaţa sa variază în funcţie de loc. Această variaţie influenţează greutatea corpului, acceleraţia gravitaţională fiind diferită. Relaţia între masă şi greutate este:

$$G = m \cdot g$$

în care:
G = greutatea, exprimată în dyne (gcm/sec^2)
m = masa, exprimată în grame
g = acceleraţia gravitaţională, exprimată în cm/sec^2

1.9. Constante fizice

1.9.1. Densitatea

Pentru caracterizarea substanţelor, în fizică şi chimie se foloseşte mărimea numită *densitate* sau *masă specifică*.

Densitatea (ρ) sau masa specifică a unui corp se defineşte prin raportul dintre masă şi volum:

$$\rho = \frac{m}{v},$$

în care: *m = masa,*
v = volumul

1.9.2. Greutatea specifică

Greutatea specifică γ este forţa cu care unitatea de volum dintr-un corp apasă pe suprafaţa pe care se reazemă:

$$\gamma = \frac{\text{forta}}{\text{volum}} = \frac{G}{v}$$

După cum se ştie, masele a două corpuri sunt direct proporţionale cu greutăţile lor atunci când determinarea greutăţilor se face cu balanţa în acelaşi loc de pe suprafaţa Pământului şi în acelaşi timp, astfel încât acceleraţia gravitaţională să nu varieze:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{G_1}{G_2}$$

În aceste condiţii, valorile numerice ale densităţii şi greutăţii specifice sunt aceleaşi.

În sistemul de unităţi de măsură mecanice MKS[6] unitatea de masă este kilogramul (Kg), iar unitatea de volum este metrul cub (m^3). Unitatea de densitate în acest sistem este Kg/m^3.

La 4 °C, apa are densitatea de 1.000 Kg/m^3. În sistemul de unităţi mecanice CGS[7] unitatea de masă este gramul, unitatea de volum cm^3, iar unitatea de densitate este g/cm^3. Apa are în acest sistem densitatea 1 g/cm^3.

Volumul corpurilor variază cu temperatura, fapt ce determină ca şi densitatea să fie influenţată de temperatură. De aceea, este corect să se indice şi temperatura la care s-a efectuat determinarea.

$$\rho^t = \frac{m}{v^t}, \quad \text{în care:}$$

ρ^t = densitatea, la temperatura t
m = masa
v^t = volumul, la temperatura t

Densitatea relativă se defineşte ca raportul dintre densitatea absolută la temperatura t (ρ^t) şi densitatea absolută a apei la temperatura de 4 °C ($\rho_{apă}{}^4$):

$$d_4{}^t = \frac{\rho^t}{\rho_{apa}{}^4}$$

Uzual se consideră $d_4{}^t = \rho^t$. Termenii de densitate relativă şi densitate absolută pot fi înlocuiţi cu termenul de *densitate*.

Determinarea densităţii la lichide se face cu areometru sau, pentru determinări mai precise, cu picnometru.

1.9.3. Vâscozitatea

Lichidele au proprietatea de a curge. Această proprietate se numeşte *fluiditate* şi ea poate fi mai mică sau mai mare, în funcţie de coeziunea moleculară. Proprietatea

---

[6] Sistemul MKS (metru, kilogram, secundă) este folosit în tehnică.
[7] Sistemul CGS (centimetru, gram, secundă) este folosit în fizică şi chimie.

inversă fluidităţii se numeşte *vâscozitate*. Un corp care curge uşor are fluiditate mare şi vâscozitate mică.

Vâscozitatea este rezultatul forţelor de frecare care se exercită în interiorul unui lichid, atunci când forţele exterioare deplasează moleculele unele faţă de altele, învingând coeziunea moleculară. Vâscozitatea variază cu temperatura, micşorându-se pe măsură ce temperatura creşte. Pentru aprecierea vâscozităţii există mai multe unităţi de măsură.

Vâscozitatea dinamică (absolută) η sau frecarea internă absolută se măsoară în *poise*[8]. În practică se foloseşte de obicei submultiplul lui, *centipois*-ul. Vâscozitatea absolută se măsoară cu aparate numite vâscozimetre în care lichidele sunt supuse unor curgeri prin tuburi capilare.

Vâscozitatea cinematică. Lichidele au greutăţi specifice diferite. Pentru a le putea compara vâscozitatea, vâscozitatea absolută se raportează la densitate. Se obţine astfel vâscozitatea cinematică (v):

$$\nu = \frac{\eta}{d}$$

Unitatea de măsură este *stoks*-ul[9] și submultiplul său (*centistok*-ul).

Vâscozități convenționale, vâscozități relative. Determinarea vâscozității cu aparatură cu tuburi capilare fiind mai greoaie, în tehnică s-au adoptat vâscozimetre mai robuste și mai ușor de manipulat, în care lichidele curg prin orificii sau tuburi. Se determină timpul de scurgere al lichidului în funcție de timpul de scurgere al apei distilate în aceleași condiții. Rezultatul îl constituie vâscozitatea relativă a soluției respective. În cazul soluțiilor în solvenți organici, vâscozitatea relativă se raportează la timpul de scurgere al solventului respectiv.

1.9.4. Indice de refracție

Dacă o rază de lumină străbate suprafața de separare a două medii omogene transparente (notate 1 și 2), atunci direcția razei de lumină se schimbă. Devierea acesteia este cu atât mai mare cu cât mediul este mai *refringent* (fig. 14).

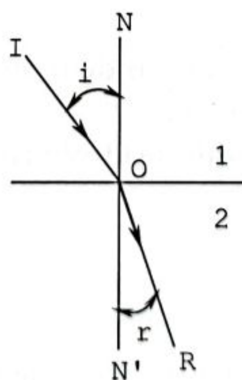


Fig. 14 Refracția

[8] Un poise reprezintă vâscozitatea unui lichid pentru care este necesară o forță de 1 dynă pentru a deplasa cu o viteză de 1 cm/sec, un element cu o suprafață de 1 cm² situat la o distanță de 1 cm depărtare.

[9] Un stoks este egal cu vâscozitatea unui lichid cu densitatea de 1 g/cm² și cu vâscozitate absolută de 1 poise.

După legile refracției, raza incidentă IO, raza refractată OR și normala N N' în punctul de incidență sunt în același plan. Raportul între sinusul unghiului de incidență ION și sinusul unghiului de refracție RON' este constant și se numește *indice de refracție relativ* al mediului 2 în raport cu mediul 1:

$$\frac{\sin i}{\sin r} = \text{constant} = n_{21}$$

Indicele de refracție al substanței față de vid se numește *indice de refracție absolut*. Indicele de refracție relativ n_{21} este raportul între indicii de refracție absoluți n_2 și n_1, ai celor două medii:

$$n_{21} = \frac{n_2}{n_1}$$

În chimie, indicele de refracție se măsoară în raport cu aerul și se notează cu *n* sau *N*. Indicii de refracție sunt caracteristici fiecărei substanțe și variază cu temperatura și cu lungimea de undă a luminii în care se face determinarea[10]. Substanțele anizotrope se caracterizează prin existența a doi sau trei indici de refracție, după direcția de propagare a luminii în cristal. În laboratoare, indicii de refracție se determină cu aparate numite refractometre și se execută curent pentru controlul purității solvenților, al amestecurilor de solvenți, a concentrației soluțiilor, pentru determinarea mineralelor, etc. Indicii de refracție ai pigmenților și lianților sunt hotărâtori pentru aprecierea puterii de acoperire a pigmenților.

1.9.5. Punct de topire

Temperatura la care o substanță solidă trece în fază lichidă fără a se descompune se numește *punct de topire sau punct de fuziune* și reprezintă o constantă de mare însemnătate pentru caracterizarea substanțelor.

Pentru o presiune dată, o substanță pură se topește la o temperatură bine determinată. La substanțele pure temperatura de solidificare este aceeași cu temperatura de topire. În tot timpul topirii sau solidificării temperatura rămâne constantă. În anumite condiții substanțele topite se pot răci la temperaturi mai joase decât cele corespunzătoare punctului de solidificare, fără să se solidifice. Se produce în acest caz fenomenul de supratopire. Substanța în această stare se poate solidifica brusc prin agitare sau prin introducerea unui cristal (germene de cristalizare), când temperatura se ridică la temperatura de solidificare.

Există unele substanțe, printre care unele fracțiuni obținute prin distilarea și prelucrarea petrolului, ca parafina, cerezina, bitumul, ceara, care, datorită numărului mare de constituenți cu puncte de topire diferite, nu au un punct net de topire ca substanțele pure, ci un interval de temperatură. Pe măsură ce temperatura crește, produsele se înmoaie, iar la o anumită temperatură încep să curgă. Din

[10] Determinările precise ale indicelui de refracție se fac în lumină monocromatică, în mod curent a lămpii de sodiu (linia *D* din spectrul sodiului are lungimea de undă 589 nm) și la temperaturi exacte. De exemplu, pentru determinări efectuate la temperatura de 20 °C, indicele de refracție se notează n_D^{20}.

această cauză bitumurile se caracterizează prin *punct de înmuiere* și se determină în condiții bine definite. Pentru produse mai moi (cum sunt cerurile și unsorile) se folosește noțiunea de *punct de picurare*, care corespunde temperaturii la care apare în condiții determinate prima picătură de lichid. Parafinele și cerezinele se caracterizează prin puncte de topire sau de solidificare. Acestea sunt determinate după metode diferite care nu dau întotdeauna aceleași rezultate și de aceea ele trebuie specificate.

1.9.6. Punct de fierbere

Când evaporarea lichidului nu se produce numai la suprafața lui ci în toată masa, se spune că lichidul fierbe. Sub presiune constantă lichidele pure fierb întotdeauna la o temperatură bine determinată, numită *punct de fierbere*. La punctul de fierbere tensiunea maximă a vaporilor formați este egală cu presiunea exterioară. Aceasta se numește *temperatură normală de fierbere*. Apa fierbe la 100 °C la presiunea de 760 mm coloană de mercur.

Punctul de fierbere scade când presiunea exterioară se micșorează, deoarece tensiunea de vapori necesară pentru învingerea presiunii exterioare este mai mică. La temperatura de 20 °C apa are o tensiune de vapori de 17,5 mm coloană de mercur. Aceasta înseamnă că la presiunea de 17,5 mm coloană de mercur apa fierbe la temperatura de 20 °C.

Vaporii formați prin evaporare pot fi condensați, operațiune care se numește *distilare*. Substanțele care se descompun prin fierbere la presiunea normală, se distilă în vid.

1.9.7. Duritate

Duritatea unui corp se definește ca rezistența la zgâriere sau la pătrunderea unui vârf ascuțit în substanța solidă. După Mohs, scara durităților în ordine crescătoare este următoarea:

1. talcul, grafitul
2. gipsul, sarea gemă
3. calcita
4. fluorina
5. apatita
6. ortoza, opalul
7. cuarțul
8. topazul
9. corindonul, rubinul, safirul, carborundomul
10. diamantul

Mineralele cu duritatea 1 și 2 se zgârie cu unghia. Diamantul, cel mai dur dintre minerale, le zgârie pe toate celelalte.

1.9.8. Coeficient de solubilitate

Substanțele se dizolvă în solvenți asemănători ca structură chimică și în cantități variabile, în funcție de temperatură (vezi capitolul despre soluții).

Cantitatea maximă de substanță ce se dizolvă într-un solvent pentru a obține o soluție saturată, la o anumită temperatură, se numește *coeficient de solubilitate*.

Solubilitatea substanțelor este redată în tabele de constante fizice și se exprimă, de obicei, în procent greutate (% g), adică în grame de substanță anhidră conținută în 100 grame dizolvant pur la temperatura de 20 °C (sau la alte temperaturi). De asemenea, solubilitatea se mai exprimă curent și în procent greutate (%) de dizolvat în soluția saturată (la o anumită temperatură).

1.10. Soluții

Se numește soluție un amestec omogen alcătuit din două sau mai multe substanțe ce formează împreună o singură fază. La o soluție se distinge dizolvantul (solventul, care este în cantitate mare) și substanța dizolvată. Într-o soluție diversele substanțe dizolvate sunt dispersate molecular, moleculele dizolvantului sunt dispersate între moleculele substanței dizolvate pe care le separă.

Proprietățile soluțiilor variază cu raportul dintre componente. După evaporarea dizolvantului solidul se recuperează.

Există soluții gazoase (aerul), soluții propriu zise (lichide) și soluții solide (sticla).

Se deosebesc trei feluri de soluții lichide: soluții gaz în lichid, soluții lichid în lichid și soluții solid în lichid.

1.10.1. Soluții de gaz în lichid

Aceste tipuri de soluții sunt implicate în procese de degradare a operelor de artă. Factorii agresivi gazoși din atmosferă (dioxid de sulf, dioxid de carbon), în mediu umed creat de ploaie, rouă sau condens, acționează distructiv asupra operelor de artă. Este cunoscută acțiunea așa numitelor ploi acide, care afectează în special operele de artă (picturi, sculpturi) expuse în exterior. Efectul lor este cu atât mai puternic, cu cât gradul de poluare atmosferică este mai ridicat. În cele ce urmează vom analiza aspectele fizice ale procesului care stă la baza degradărilor chimice.

Cantitatea de gaz ce se poate dizolva într-un lichid depinde de natura lichidului dizolvant, de cea a gazului, de temperatură și de presiune. Solubilitatea gazului scade odată cu mărirea temperaturii și crește cu presiunea[11]. Numărul volumelor de gaz dizolvate într-un volum de lichid se numește *coeficient de absorbție*.

Variația solubilității unui gaz cu presiunea se exprimă prin legea solubilității a lui Henry: masa unui gaz care se dizolvă la temperatură constantă într-un volum dat de dizolvant este proporțională cu presiunea gazului[12]. În cazul unui amestec de mai multe gaze, solubilitatea fiecăruia dintre gaze este determinată de presiunea parțială a gazului care se dizolvă și nu de presiunea totală a amestecului de gaze

[11] Un litru de apă la 20 °C și 760 mm presiune, dizolvă 19 cm^3 aer; bulele de gaz, care se degajă din apă atunci când temperatura acesteia crește, dovedesc existența aerului dizolvat.

[12] Legea lui Henry se aplică numai gazelor care se dizolvă în apă (oxigen, azot, hidrogen) și nu gazelor care reacționează cu apa, cum sunt clorul, dioxidul de sulf, dioxidul de carbon, amoniacul, etc.

(legea lui Dalton). Datorită solubilității diferite a gazelor componente, aerul dizolvat în apă conține mai mult oxigen decât aerul atmosferic (34% în loc de 21%).

Umiditatea încărcată cu gazele nocive dizolvate este *adsorbită* în tencuieli, picturi murale, elemente decorative din piatră sau alte materiale poroase[13].

Fenomenul prin care un solid, adsorbantul, reține pe suprafața sa substanțe gazoase sau lichide se numește *adsorbție*[14]. Cantitatea unui gaz adsorbit de un solid, crește odată cu creșterea presiunii și cu scăderea temperaturii. Solidele au capacități de adsorbție diferite în funcție de mărimea suprafeței pe gramul de substanță și în funcție de natura suprafeței. Cu cât gazele sunt mai ușor lichefiabile și mai solubile, cu atât sunt mai ușor adsorbite. Materialele mai poroase sunt mai adsorbante decât cele compacte, de exemplu o gresie față de un calcar sau un bazalt[15].

1.10.2. Soluții de lichid în lichid

În această categorie se disting:

• *lichide miscibile*, care se amestecă unele în altele în orice proporție (apa cu alcoolul, terebentina cu uleiul de in); când una dintre componente este în cantitate mai mare, devin soluții - de exemplu o soluție 5% alcool etilic în apă;

• *lichide nemiscibile*, care nu se amestecă între ele - de exemplu apa cu uleiul; dacă le amestecăm ele se separă după densitate;

• *lichide parțial miscibile*, care se dizolvă parțial unele în altele la o anumită temperatură, de exemplu alcoolul butilic în apă, eterul etilic în apă.

1.10.3. Soluții de solid în lichid

Substanțele solide se pot dizolva în apă sau în alți solvenți, în funcție de solubilitatea lor. Există substanțe *ușor solubile* într-un dizolvant, cum este clorura de sodiu în apă, *substanțe greu solubile* (puțin solubile) într-un dizolvant și substanțe cu o solubilitate atât de mică, încât practic sunt considerate *insolubile* (carbonatul de calciu în apă, sulfatul de bariu în apă). Solubilitatea substanțelor solide depinde de natura dizolvantului și de temperatură. Când o substanță se dizolvă până la limita maximă a solubilității ei, se obține o *soluție saturată* la o temperatură dată.

---

[13] Proprietățile straturilor superficiale ale materialelor sunt oarecum diferite de proprietățile straturilor interioare. Din cauza câmpului de forțe ce caracterizează straturile superficiale, substanțele au tendința, mai mult sau mai puțin accentuată, să rețină molecule, atomi sau ioni din mediul înconjurător.

[14] Se distige o adsorbție fizică (caracterizată prin formarea unor legături intermoleculare slabe între componente) și o adsorbție chimică (caracterizată prin formarea unor legături chimice).

[15] Unele sortimente de cărbune, caracterizate printr-o suprafață specifică mare - cum este așa numitul *cărbune activ* (care are o suprafață specifică cuprinsă între 300 și 10.000 m^2/gram), au o putere adsorbantă ridicată pentru unele gaze, ceea ce îl face apt pentru folosirea lui în cartușele filtrante ale măștilor utilizate pentru reținerea unor gaze nocive sau solvenți. O altă substanță cu putere adsorbantă mare este silicagelul, folosit pentru reținerea vaporilor de apă din atmosfera unor vitrine cu exponate sensibile la umezeală (reține apă până la 38% din greutatea sa).

Când cantitatea de substanţă este mult mai mică decât coeficientul de solubilitate, soluţiile sunt diluate. Pentru calculul unor amestecuri de soluţii vezi Anexa 6.

1.10.3.1. Exprimarea concentraţiei

Cantitatea de substanţă dizolvată într-un solvent sau concentraţia soluţiei poate fi exprimată în mai multe moduri:

a) *procent* de *masă Cm* (% g)

$$Cm = \frac{md}{ms}100,$$

unde:
md = masa substanţei dizolvate
ms = masa soluţiei

b) *procent volum Cv* (% v):

$$Cv = \frac{vd}{vs}100,$$

unde:
vd = volumul substanţei dizolvate
vs = volumul soluţiei

c) *concentraţie litrică* exprimată în grame de substanţă la un litru soluţie (g/l):

$$Cl = \frac{md}{vs}1000,$$

unde:
md = masa substanţei dizolvate
vs = volumul soluţiei

d) *concentraţie molară* (molaritate) – numărul de moli de substanţă conţinuţi într-un litru de soluţie (mol/l);

e) *concentraţie molală* (molalitate) – numărul de moli de substanţă conţinuţi în 1.000 grame de soluţie (mol/g);

f) *concentraţie echivalentă*[16] – numărul de echivalenţi gram conţinuţi într-un litru de soluţie; se notează cu *n*, fiind aşa numitele *soluţii normale*.

1.10.3.2. Procesul de dizolvare

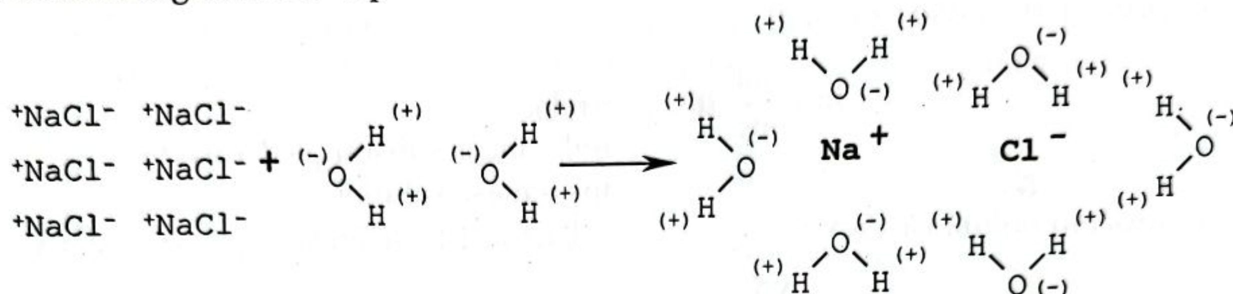
La dizolvarea substanţelor solide într-un lichid, moleculele dizolvantului se amestecă cu cele ale solidului, forţele de atracţie dintre moleculele solidului fiind

[16] Prin echivalent gram se înţelege cantitatea de substanţă exprimată în grame, care se combină sau poate înlocui un atom gram de hidrogen sau jumătate de atom gram de oxigen. Pentru elemente echivalentul gram este raportul între masa atomică şi valenţă. Pentru substanţe compuse, masa molară se împarte la numărul de ioni de hidrogen (pentru acizi), la numărul de grupări OH (pentru baze) sau la produsul dintre numărul de ioni metalici şi valenţa metalului (pentru săruri). În cazul reacţiilor de oxido-reducere se ţine seama de reacţiile care au loc.

învinse de forțele de atracție ale solventului. Între substanța solidă și solvent se formează legături noi care trebuie să fie la fel de puternice ca legăturile inițiale dintre moleculele solidului. În acest fel nu se va produce o separare între moleculele solidului și ale solventului. *Fenomenul se numește solvatare.*

Temperaturile mai ridicate favorizează procesul de dizolvare.

Substanțele formate din rețele ionice se dizolvă în solvenți polari. Unul dintre cei mai cunoscuți solvenți polari este apa. În cazul clorurii de sodiu dizolvate în apă, se formează legături ion-dipol.



Legături ion - dipol

În exemplul de mai sus, forțele de atracție ale moleculelor de apă sunt mai puternice decât forțele electrostatice dintre ionii de clor și sodiu ai clorurii de sodiu, care se desprind din rețeaua cristalină și trec în soluție. Ionii de sodiu și de clor sunt înconjurați de molecule polare de apă orientate conform atracției electrostatice, obținându-se niște *ioni hidratați*. Hidratarea este un caz particular de solvatare din care rezultă *hidrați*.

Procesul de dizolvare este rezultatul pe de o parte a desprinderii ionilor din cristal, iar pe de alta de formare a ionilor hidratați. Primul proces se produce cu absorbție de energie (*proces endoterm*), iar cel de al doilea cu degajare de energie (*proces exoterm*).

În funcție de procesul care predomină, la dizolvarea unei substanțe în apă, se va produce o *absorbție de căldură* (vasul se răcește) sau o *degajare de căldură* (vasul se încălzește). De exemplu, la dizolvarea carbonatului de potasiu în apă se degajă căldură, în timp ce la dizolvarea azotatului de potasiu în apă se absoarbe căldură.

Sărurile care nu sunt solubile în apă conțin forțe intermoleculare mult mai puternice decât forțele de solvatare ale apei. De asemenea, apa nu poate dizolva substanțe formate din rețele moleculare, deoarece legăturile de hidrogen din apă (care sunt puternice) nu pot fi desfăcute de forțele (slabe) Van der Waals ale acestor substanțe. Parafina nu se poate dizolva decât în solvenți cu forțe echivalente, cum sunt hidrocarburile (benzen, xilen, etc).

Cristalele cu rețele atomice, precum grafitul sau diamantul, sunt insolubile deoarece nu există un solvent care să poată rupe legăturile covalente ale acestor substanțe.

Majoritatea substanțelor organice care se doresc a fi înlăturate de către restauratori în procesul de curățire (prin solubilizarea acestora în solvenți) sunt formate din rețele moleculare. Aceste substanțe pot fi constituite din molecule mici, cristalizate sau din molecule mai mari, cu structură neorientată, amorfe.

Principiul de bază călăuzitor este următorul: substanțele solide se dizolvă în solvenți cu structură asemănătoare, *substanțele polare se dizolvă în solvenți polari, iar cele nepolare în solvenți nepolari.*

Pentru a stabili mai ușor solvenții eficienți pentru diferite substanțe solide, s-a realizat o evaluare a lor în funcție de mărimea forțelor de atracție intermoleculare. Aceste forțe (legăturile intermoleculare) prezentate anterior sunt: dipol-dipol (polare, notate cu P, v. Anexa 3), legăturile de hidrogen (notate cu H) și forțele de dispersie Van der Waals (nepolare, notate cu NP). Contribuția fiecărui tip de forțe (dintre cele enumerate), la forța totală de atracție intermoleculară a fost calculată pentru mai mulți solvenți, valorile respective fiind specificate în tabele. Calcule asemănătoare pentru substanțele solide care interesează pe restauratori și care au o structură heterogenă foarte diversă (gudroane, fum, praf, ceruri, pelicule uscate de vopsea de ulei) nu se pot efectua.

Dacă notăm într-o diagramă triunghiulară (v. Anexa 5) valoarea acestor forțe de atracție obținem punctele ce caracterizează fiecare solvent în parte. Deoarece pentru substanțele solide nu avem date, s-au testat solvenți pentru fiecare grupă de substanțe și s-au stabilit ariile cu solvenții corespunzători lor[17].

Deoarece în restaurare se folosesc adesea amestecuri de solvenți, se pot calcula parametrii ce caracterizează amestecul pentru diferite proporții ale componentelor, alese astfel ca localizarea amestecului în diagrama triunghiulară să fie în aria solvenților de interes[18] (v. Anexele 3-5).

1.10.3.3. Apa de cristalizare, higroscopicitate, eflorescență, delicvescență

Apa de hidratare se poate elimina prin evaporarea soluțiilor sau poate rămâne legată de substanța respectivă, intrând în compoziția cristalelor acesteia, formând astfel *apa de cristalizare*. În momentul cristalizării, unele substanțe pot reține cantități variabile de apă, cum este cazul clorurii de calciu, care cristalizează cu una, două sau șase molecule de apă. Un alt exemplu este cazul sulfatului de calciu cunoscut sub numele de gips, care cristalizează cu două molecule de apă ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) și al hidroxidului de bariu, care cristalizează cu opt molecule ($Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$).

Sunt unele substanțe care, prin expunere la aer, pierd o parte din apa de cristalizare, așa cum se întâmplă cu carbonatul de sodiu cristalizat, $NaCO_3 \cdot 10\ H_2O$ sau cu sulfatul de sodiu cristalizat $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, devenind pulberi albe. Asemenea substanțe se numesc eflorescente, iar fenomenul *eflorescență*.

Unele substanțe, cum sunt clorura de calciu ($CaCl_2$) sau clorura de magneziu ($MgCl_2$) au proprietatea de a absorbi vapori de apă din atmosferă trecând în hidrați ($CaCl_2 \cdot 6H_2O$, respectiv $MgCl_2 \cdot 6H_2O$). Se spune că sunt substanțe *higroscopice*. Dacă substanțele higroscopice absorb în continuare vapori de apă din atmosferă, ele se pot transforma în soluție, așa cum se întâmplă cu clorura de calciu sau cu nitratul de calciu. Asemenea substanțe se numesc delicvescente, iar fenomenul *delicvescență*.

---

[17] Diagramele parametrilor de solubilitate pentru ulei uscat, ulei proaspăt, ceară și rășini naturale sunt prezentate de Paolo și Laura Mora, Paul Phillipot în *Conservarea Picturilor Murale*, Editura Meridiane, București, 1986, t. anexa III-2, p. 325 - 329.

[18] Tabel cu caracteristicile unor solvenți (inclusiv ale parametrilor de solubilitate) sunt prezentate de Paolo și Laura Mora, Paul Philippot, op. cit., Anexa III-1, p. 320 - 324.

Delicvescența nitratului de calciu ($Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$) poate constitui o sursă de umezeală a pereților, cu toate consecințele negative ce decurg de aici[19].

1.10.4. Soluții de solid în solid

În anumite condiții, atât substanțele care se dizolvă cât și dizolvantul pot fi solide. Există trei categorii de astfel de soluții solid - solid:
- amestecuri izomorfe;
- starea sticloasă;
- aliajele.

Dintre acestea, doar primele două prezintă interes pentru restauratorii de pictură.

1.10.4.1. Amestecuri izomorfe

Când se dizolvă în apă două substanțe cu compoziție chimică analoagă se obțin cristale mixte, omogene. Astfel de substanțe se numesc *izomorfe*, fenomenul de izomorfism și importanța sa, fiind prezentate la paragraful referitor la starea solidă.

1.10.4.2. Starea sticloasă

Unele substanțe, deși solide la temperatura ordinară, pot fi totuși considerate lichide pe baza proprietăților lor. Sticla este o soluție de silicați în exces de silice, fiind un lichid subrăcit. Starea sticloasă este instabilă, are tendința de a trece în starea cristalizată, să se devitrifice, să devină lăptoasă, sub punctul de topire. Cristalizarea ei este lentă datorită vâscozității mari.

Un asemenea proces a fost observat la pigmentul albastru smalț (o sticlă potasică, colorată cu cobalt) prezent în pictura murală de la biserica Mânăstirii Sucevița.

1.11. Difuziune. Osmoza

Fluidele sunt constituite din molecule care se mișcă în mod dezordonat. Între moleculele fluidului există forțe de atracție și forțe de respingere. Forțele de atracție sunt constituite din legături de hidrogen, atracții dipol-dipol și forțe de dispersie Van der Waals. Forțele de respingere sunt determinate de agitația termică dintre molecule. În cazul gazelor, de exemplu, la o temperatură dată, forța de respingere

[19] Hidrații se caracterizează printr-o presiune de vapori la o anumită temperatură. Dacă presiunea de vapori a hidratului este mai mare decât presiunea parțială a vaporilor de apă din atmosferă, substanța respectivă este eflorescentă. Dacă presiunea de vapori a hidratului este mai mică decât presiunea parțială a vaporilor de apă din atmosferă, substanța anhidră este higroscopică. Dacă presiunea de vapori a *soluției saturate* a unei substanțe este mai mică decât presiunea parțială a vaporilor de apă din atmosferă, atunci substanța respectivă este delicvescentă. Substanța va absorbi umiditatea din atmosferă până când cele două presiuni vor deveni egale.

este mai mare decât cea de atracție și de aceea gazele exercită o presiune pe pereții vaselor în care se află, având tendința de expansiune. La lichide există aceleași forțe, însă în echilibru pentru o temperatură dată. Chiar dacă fluidele sunt de natură diferită, ele se vor amesteca aleatoriu (după legea întâmplării).

Dacă se aduc în contact două soluții dintre care una colorată se observă că, după un timp, cele două soluții se amestecă până când se obține o uniformizare a culorii. Fenomenul acesta se numește *difuziune* și constă în amestecarea moleculelor a două sau mai multe fluide diferite.

După modul în care fluidele vin în contact, se distinge o *difuziune simplă*, când fluidele vin în contact direct și o *difuziune prin membrană*, când fluidele pentru a veni în contact trec printr-o membrană, un perete poros etc. În cazul lichidelor fenomenul se numește *osmoză*.

Difuziunea este influențată de natura substanței dizolvate, de concentrație și de temperatură. Viteza de difuziune crește cu temperatura și concentrația substanței. Cu cât molecula substanței dizolvate are masa moleculară mai mare, cu atât difuziunea se face mai încet.

Cantitatea de substanță care difuzează pe secundă într-o coloană de lichid cu înălțimea *l*, este dată de relația:

$$q = K\frac{c_1 - c_2}{l},$$ unde:

K = constanta de difuziune
c_1 și c_2 = concentrațiile substanțelor ($c_1 > c_2$)
l = înălțimea coloanei de lichid

Am precizat mai sus faptul că osmoza este difuziunea printr-o membrană sau printr-un perete poros. Umiditatea din sol se ridică în pereți prin fenomenul de osmoză, porii pereților fiind asemănători unor tuburi capilare.

Migrarea apei în pereți, indiferent dacă este de capilaritate, condens sau de infiltrație, depune în procesul de evaporare o serie de săruri solubile, care constituie eflorescențe. Ele produc nu numai degradări estetice (voaluri sau cruste ce estompează pictura), dar pun în pericol chiar integritatea straturilor de culoare (în legătură cu osmoza, a se vedea și paragraful 1.13, despre migrarea umidității în medii poroase).

1.12. Tensiunea superficială

Din observațiile multor pictori rezultă că o serie de pigmenți folosiți în pictura în frescă (unde apa este mediul de dispersie) nu se umectează bine cu aceasta, întâmpinând dificultăți în obținerea culorilor. Printre acești pigmenți se numără negru de lampă și în special unele sortimente de albastru ultramarin. O rezolvare a acestui neajuns constă în adăugarea de alcool sau de alte substanțe în amestecul pigment - apă.

De asemenea, în procesul de curățire sau spălare a picturilor cu apă, se observă aceleași neajunsuri: apa nu udă bine, nu pătrunde printre fibre sau printre

neregularităţile suprafeţelor ce urmează a fi spălate. Folosirea apei de ploaie sau a apei cu puţin amoniac este des practicată pentru îmbunătăţirea procesului de spălare a textilelor.

Acest fenomen este determinat de faptul că apa are o *tensiune superficială* mare şi, prin adăugarea unor substanţe cu tensiune superficială mică, se îmbunătăţesc calităţile de udare ale apei. Dar ce este tensiunea superficială?

Pentru a înţelege sensul acestei noţiuni, să considerăm un vas cu un lichid oarecare. O moleculă care se găseşte în interior este atrasă în mod egal de moleculele din jur rezultanta acestor forţe fiind nulă. O moleculă din stratul superficial este atrasă spre interiorul lichidului, rezultanta forţelor de atracţie este perpendiculară pe suprafaţă şi tinde să micşoreze suprafaţa acestuia. Din această cauză o picătură de rouă are forma sferică, sfera fiind corpul geometric cu suprafaţa minimă în raport cu unitatea de volum (fig. 15).

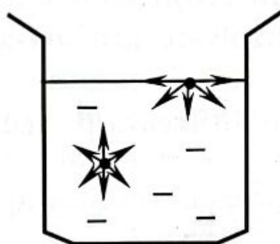


Fig. 15 Reprezentarea forţelor care acţionează asupra moleculelor unui lichid

Matematic, tensiunea superficială reprezintă lucru mecanic efectuat de forţele de suprafaţă pe unitatea de volum. Tensiunea superficială este o constantă caracteristică fiecărui lichid și se măsoară în dyne/cm^2 [20]. Tensiunea superficială scade cu temperatura, la temperatura de 100 °C valoarea ei pentru apă scade de la 72,5 dyne/cm^2 (la 20 °C) la 58,8 dyne/cm^2. Puterea de pătrundere a apei calde este deci mai mare decât cea a apei reci.

Tensiunea superficială a unui lichid în contact cu alt lichid se numește *tensiune interfacială.* La suprafaţa de contact dintre un solid și un lichid există o *tensiune de adeziune.*

O picătură de lichid polar cum este apa, pusă pe o lamă de sticlă rămâne bombată, contractată, forţele de atracţie intermoleculare fiind mari. Moleculele lichidelor nepolare (de exemplu hidrocarburile) tind să se întindă pe suprafaţă deoarece au o tensiune superficială mică și udă suprafaţa respectivă. Schematic fenomenul se reprezintă ca în figura 16.

Gradul de udare a unui solid de către un lichid se apreciază prin valoarea *unghiului de udare* (sau unghiului de racordare). Măsura udării este dată de valoarea cosinusului unghiului de racordare: $B = \cos\theta$. Dacă unghiul de racordare θ este mic, lichidul udă complet suprafaţa solidului. Se admite că un lichid udă suprafaţa solidului atunci când unghiul de racordare este cuprins între 0° și 90°, iar pentru valori mai mari de 90° nu udă suprafaţa.

---

[20] La temperatura de 20 °C apa are tensiunea superficială 72,50 dyne/cm^2, alcoolul etilic 22,03 dyne/cm^2, benzenul 28,88 dyne/cm^2.

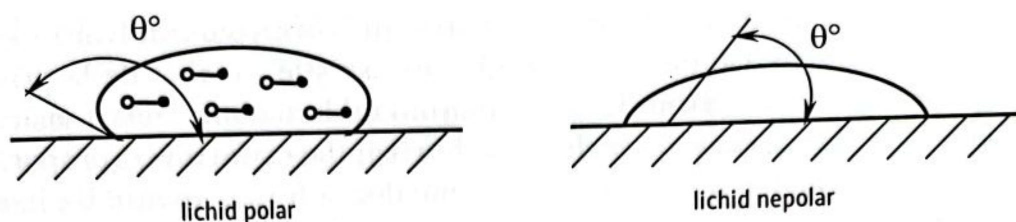


Fig. 16 Variația unghiului de racordare θ în funcție de felul lichidului

Dacă într-un lichid se introduce un tub de sticlă (fig. 17), suprafața lichidului ia forma unui menisc concav, dacă lichidul udă pereții tubului (de exemplu apa) sau convex, dacă acesta nu udă pereții tubului (cazul mercurului).

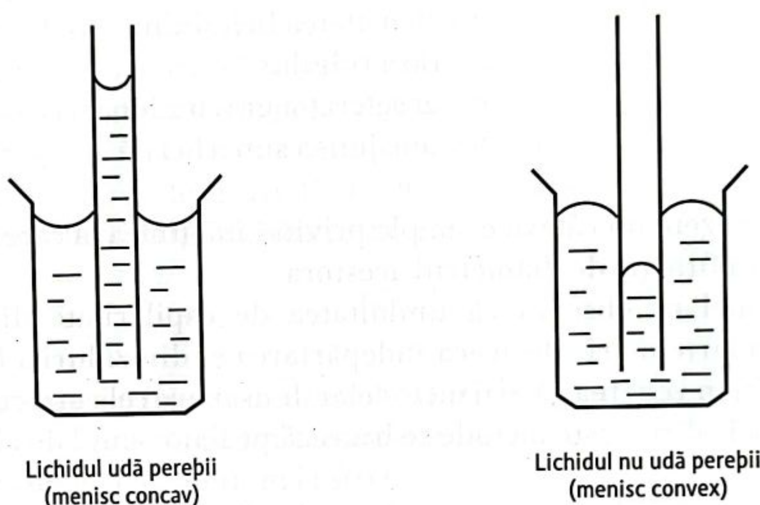


Fig. 17 Forma meniscului la introducerea unui tub de sticlă în lichide

Când suprafețele corpurilor solide sunt mai bine udate de apă decât de alte lichide (lichide nepolare sau cu constantă dielectrică mai mică) se spune că lichidele respective sunt *hidrofile*. Suprafețele *hidrofobe* sunt acelea care sunt mai ușor udate de lichide nepolare.

1.13. Migrarea umidității în medii poroase

Unele materiale de construcție, cum sunt cărămizile sau tencuielile, datorită porozității lor favorizează migrarea umidității de capilaritate și în anumite condiții conduc la alterarea sau chiar la distrugerea tencuielilor respective. Numeroase edificii vechi (monumente istorice, civile sau de cult), cu picturi murale au de suferit din cauza acestui fenomen.

Dezintegrarea tencuielilor din registrele inferioare de pictură se datorează migrării sărurilor solubile. Voalurile de eflorescențe, exfolierile și alterările de culoare sunt consecințe ale migrării apei în pereți, din cauza capilarității zidurilor. Restauratorul de pictură va trebui să cunoască motivele producerii acestor degradări și totodată să cunoască eficiența diferitelor metode de asanare propuse.

Porii foarte mici ai materialelor de construcţii, care comunică între ei, sunt comparabili cu tuburile capilare care, după cum se ştie, se abat de la principiul vaselor comunicante, apa ridicându-se la înălţimi mult mai mari decât în acestea.

Înălţimile la care se urcă acelaşi lichid în tuburi capilare sunt invers proporţionale cu razele acestora. Dacă r şi r_1 sunt razele tuburilor şi h şi h_1 înălţimile la care se ridică lichidul, atunci:

$$\frac{h}{h_1} = \frac{r_1}{r}$$

Înălţimea *h* la care se ridică un lichid în tuburi capilare este exprimată conform legii lui Jourin prin relaţia:

$$h = \frac{2\tau}{r\,d\,g},$$

unde
d = densitatea lichidului
r = raza tubului
g = accelerația gravitațională
τ = tensiunea superficială

În tabelul 1 prezentăm câteva exemple privind înălţimea la care se ridică apa în tuburi capilare în funcţie de diametrul acestora.

Din acest tabel se observă că umiditatea de capilaritate din ziduri poate atinge înălţimi foarte mari. De aceea îndepărtarea ei din ziduri a făcut obiectul a numeroase studii în vederea găsirii metodelor de asanare cele mai convenabile unei situaţii date. Unele din aceste metode se bazează pe fenomenul de *electroosmoză*[21].

Înălțimea apei în tuburi capilare

Diametrul tubului	Înălțimea de ridicare
1,0000 mm	1,47 cm
0,1000 mm	14,70 cm
0,0100 mm	147,00 cm
0,0010 mm	1.470,00 cm

Tabelul 1

[21] Cu ocazia ascensiunii capilare a apei în ziduri, datorită polarităţii construcţiei, sunt antrenate particule şi ioni de semn contrar polarităţii acesteia. Transportul capilar al ionilor şi particulelor electrizate, creează o diferenţă de potenţial electric între construcţie şi teren, care este de ordinul a zeci şi sute de milivolţi. Cu această ocazie se creează un supliment de ascensiune capilară a umidităţii în ziduri, datorită fenomenului de electroosmoză. În consecinţă, înălţimea totală la care se poate urca umezeala este compusă din înălţimea datorită capilarităţii şi cea datorită electroosmozei: *h total = h capilaritate + h electroosmoză*. În majoritatea cazurilor construcţia este încărcată electric pozitiv, iar terenul negativ. Dacă se inversează polaritatea construcţiei astfel ca pereţii să devină negativi, moleculele de apă se reorientează. Se produce astfel un curent electroosmotic de sens contrar, care tinde să elimine umiditatea din construcţie. Acesta este foarte pe scurt principiul de eliminare a umidităţii din ziduri prin *electrodrenare*. Metoda se aplică practic în două variante: 1 – prin legarea construcţiei prin intermediul unor electrozi introduşi în zid la o priză de pământ (electroosmoză pasivă) şi 2 – prin introducerea în circuit a unei surse de curent continuu, ce alimentează anozii şi catozii introduşi în zid, montaţi alternat de aceeaşi parte a zidului sau anozii montaţi de o parte a zidăriei şi catozii montaţi pe cealaltă parte (electroosmoză activă). Pentru detalii se poate consulta lucrarea *Umezeala în construcţii şi combaterea ei* de D. Moraru şi E. Dimitriu Vâlcea, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1969.

1.14. Starea coloidă

În afara celor patru stări de agregare ale materiei, starea coloidă poate fi considerată și ea o stare de agregare. Unele substanțe pot cristaliza și trece printr-o membrană dializantă și au fost denumite *cristaloizi*. Altele care nu au această proprietate au fost numite *coloizi*.

Datorită dimensiunilor mici ale particulelor, substanțele coloide nu pot fi observate la un microscop obișnuit, ci la ultramicroscop. Acesta diferă în principiu de primul prin sistemul de iluminare, aici iluminatul realizându-se lateral.

În acest fel coloizii pot fi observați datorită *fenomenului (sau efectului) Tyndal*. Fenomenul este determinat de difracția razelor de lumină de către particulele coloidale, care apar ca particule luminoase, întocmai ca o rază de lumină ce pătrunde într-o încăpere întunecată (de exemplu o sală de cinematograf) și face să apară vizibil praful din atmosferă.

Sistemele disperse din care fac parte coloizii, se caracterizează prin existența unui *mediu dispers* (sau fază dispersă) și un *mediu dispersant* (sau dispergent) în care se face dispersia. Ambele medii pot fi în stare gazoasă, lichidă sau solidă. Gradul de dispersie sau de divizare D al sistemului se definește ca valoarea inversă a mărimii diametrului *d* al particulei disperse:

$$D = \frac{1}{d}$$

Gradul de dispersie reprezintă numărul de particule ce ar putea fi aranjate una lângă alta pe o distanță de un centimetru. După gradul de dispersie sistemele disperse pot fi grupate convențional astfel:

a) sisteme cu dispersie moleculară (soluții) în care gradul de dispersie $D > 10^{-7}$, iar diametrul particulei dispersate (molecule, atomi, ioni) $d < 1$ nm [22];

b) sisteme cu dispersie coloidală (coloizi), în care gradul de dispersie $D = 10^{-5} - 10^{-7}$, diametrul particulei dispersate *d* fiind cuprins între 1 și 100 nm;

c) sisteme cu particule cu grad mic de dispersie (suspensii, emulsii grosiere) în care $D < 10^{-5}$ și $d > 100$ nm.

Trebuie subliniat faptul că în repaus, soluțiile au o stabilitate nelimitată, sistemele coloide au o stabilitate de la câteva ore la câțiva ani, iar suspensiile nu sunt stabile (se depun repede).

1.14.1. Dispersii coloidale

Dispersiile coloidale fac trecerea dintre suspensii sau emulsii grosiere, la soluții adevărate.

După raportul între faza dispersă și mediul dispersant, coloizii se împart în coloizi liofili și coloizi liofobi. Când există o interacțiune între ele având drept consecință o solvatare puternică a particulelor dispersate, coloizii se numesc *liofili* (sau soli liofili). Exemple: dispersiile de cleiuri animale, albumina sau gelatina în apă.

---

[22] 1 nm (nanometru) = 10^{-9} m

Dacă mediul de dispersie este apa, sistemul de dispersie se numește *hidrofil*. Când nu există o interacțiune între substanțele celor două medii (ca de exemplu soluția coloidală de clorură de aur), coloizii se numesc *liofobi*. Dacă mediul dispergent este apa, ei se numesc *hidrofobi*.

Observate la microscop, particulele coloide sunt într-o continuă mișcare. Această mișcare se numește *browniană*[23] și este o mișcare dezordonată care se produce în toate sensurile fiind cauzată de mișcarea moleculară a mediului dispersant. Particulele își modifică forma și mărimea datorită ciocnirilor dintre ele.

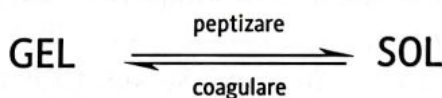
În sistemele coloidale, dispersiile se caracterizează printr-o mare suprafață specifică. Suprafața tuturor particulelor aflate într-un centimetru cub de substanță dispersată variază între 600 și 6.000 m^2. Aceasta este cu atât mai mare, cu cât particulele au dimensiuni mai mici.

Soluțiile coloidale nu conduc în general curentul electric. Sub influența unui curent electric, particulele coloidale se deplasează către anod sau către catod, iar unele din ele se depun. Transportul particulelor coloidale într-un câmp electric se numește *electroosmoză* sau *electroforeză* (vezi paragraful despre ascensiunea apei capilare în ziduri).

Se disting trei tipuri principale de coloizi: de dispersie, moleculari și micelari (sau de asociație).

Coloizii de dispersie sunt coloizi liofili, ireversibili (după precipitare ei nu mai pot fi aduși la starea inițială). În această categorie intră metalele dispersate coloidal, ca de exemplu aurul, cuprul etc. Aurul coloidal adsorbit pe dioxid de staniu coloidal este un pigment folosit în industria ceramicii sub numele de *purpura lui Casius*.

Coloizii moleculari precipită cu electroliții sau prin răcirea soluției. Precipitatele rețin multă apă și se numesc *geluri*. De exemplu dispersia de gelatină în apă trece prin răcire din faza *sol* în faza *gel*. Gelurile sunt reversibile, prin încălzire sau diluare trec în faza *sol*. Există și geluri care nu mai pot fi trecute în faza *sol* (geluri ireversibile); în acest caz se spune că soluția a *coagulat* sau a *floculat*. Fenomenul invers coagulării se numește *peptizare*.



În procesul de spălare cu săpun, particulele de impurități sunt peptizate. Pentru a împiedica coagularea unui coloid hidrofob, se adaugă un coloid hidrofil numit *coloid de protecție*[24]. Gelatina, săpunul, guma arabică sunt coloizi de protecție.

Unele soluții coloidale lăsate în repaos trec în starea de *gel* și pot fi readuse la *sol* prin agitare mecanică. Fenomenul se numește *tixotropie*.



[23] Mișcarea poartă numele botanistului Brown care a descris-o pentru prima oară în anul 1827.

[24] Particulele mai mari de coloid hidrofob adsorb pe suprafața lor soli hidrofili căpătând astfel caracter hidrofil.

Unele soluții cu proprietăți tixotrope se folosesc în procesul de curățare a picturilor, ca mediu purtător pentru substanțele active (carboximetil celuloza, metil celuloza).

Coloizii micelari sau *de asociație* sunt coloizi liofili. Un exemplu de astfel de coloizi îl constituie săpunurile. Acestea sunt alcătuite dintr-un radical organic hidrofob (reprezentat printr-o linie) și o grupă ionizată hidrofilă (reprezentată printr-un cerc), ca în figura 18.



Fig. 18 Reprezentarea schematică a coloidului micelar

În apă, radicalii organici care nu sunt solvatați se unesc între ei prin forțe Van der Waals și formează micelii. Miceliul conține la exterior grupe ionizate, motiv pentru care sunt solubili în apă. Soluțiile lor sunt reversibile. O micelă sferică este reprezentată în fig. 19.

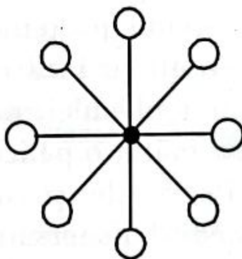


Fig. 19 Reprezentarea schematică a micelei sferice

1.14.2. Suspensii

Suspensiile sunt formate din medii disperse, solide și din medii dispergente, lichide. Ele se obțin prin dispersarea substanțelor solide, insolubile, direct în mediul lichid, așa cum se procedează, de exemplu, la prepararea culorilor pentru pictura în frescă.

Pentru a obține suspensii stabile, pe lângă insolubilitatea și gradul înalt de dispersie al solidului, mai este necesar ca suprafața acesteia să se umecteze cu lichidul respectiv. De aceea se adaugă un *stabilizator* (o substanță superficial activă sau un polimer înalt, liofil, de protecție)[25].

1.14.3. Emulsii

Emulsiile sunt sisteme disperse în care ambele faze sunt lichide insolubile unul în celălalt. Faza dispersă este suspendată în faza dispersantă sub forma unor picături foarte fine, sferice. Dimensiunea acestor particule variază între 1 și 50 nm. Una din faze este formată dintr-un lichid polar, denumit *faza apoasă* (notată cu *a*), iar cealaltă fază dintr-un lichid nepolar sau puțin polar, un lichid organic insolubil în apă, denumit *faza uleioasă* (notat cu *u*).

---

[25] Stabilizatorii formează straturi de protecție în jurul particulelor suspendate, împiedicând aglomerarea în special în cazurile când particulele suspendate nu sunt umectate de mediul dispersat, adică sunt liofobe.

Emulsiile sunt de două feluri:

a) *emulsii de tip ulei în apă*, notate *u/a*, când uleiul este faza dispersă, discontinuă, iar apa mediul dispersant, continuu. Este cazul culorilor tempera;

b) *emulsii de tip apă în ulei*, notate cu *a/u*, când apa este faza discontinuă, dispersată, iar uleiul mediul continuu, dispersant.

Emulsiile mai pot fi clasificate în emulsii concentrate și emulsii diluate. Emulsiile se obțin prin procesul de emulsionare, care constă în dispersarea lichidelor prin agitare mecanică sau cu ultrasunete, în aparatură specială. Emulsiile tind să se separe în lichidele componente. Fenomenul se numește *coalescență*. Stabilitatea unei emulsii crește prin adăugarea unor mici cantități de ioni stabilizanți, care conferă particulelor sarcini de același fel.

Pentru obținerea emulsiilor concentrate, stabile, se folosesc stabilizatori denumiți *emulgatori*, formați fie din substanțe superficial active care micșorează tensiunea superficială dintre faze (săpunuri, saponine), fie din substanțe care formează pelicule protectoare rezistente (proteine, gume, amidon).

Emulgatorii trebuie să fie solubili în faza continuă. În cazul folosirii unui emulgator superficial activ hidrofil, moleculele polare ale emulgatorului se adsorb pe suprafața picăturilor de ulei formând o peliculă hidratantă, orientându-se cu radicalii hidrocarbonați nepolari spre ulei și cu grupele polare spre apă. Astfel picăturile de ulei sunt legate de mediul dispersant și se împiedică coalescența.

Pentru obținerea unei emulsii apă în ulei trebuie să se folosească un emulgator solubil în ulei, o substanță oleofilă (hidrofobă), de exemplu un săpun de calciu.

Dacă la o emulsie de tipul ulei în apă stabilizată cu un săpun, se adaugă o soluție de clorură de calciu, se formează un nou emulgator, sarea de calciu a săpunului, iar emulsia se va inversa, trecând în emulsie de tip apă în ulei. Transformarea reciprocă a celor două tipuri de emulsii poartă denumirea de *inversarea fazelor*.

Dezemulsionarea (spargerea emulsiilor) diluate se face prin adăugarea unui electrolit. Emulsiile concentrate stabilizate cu emulgatori se dezemulsionează distrugând pelicula protectoare prin mai multe metode, din care cităm:

- adausul de acizi tari;
- centrifugarea;
- intervenția pe cale mecanică;
- încălzirea;
- inversarea fazelor.

Emulsiile în pictură. Cele mai folosite emulsii în pictură sunt cele de tip ulei în apă, care se pot dilua cu orice cantitate de apă. Ele se prepară din ulei, apă și unele substanțe coloidale solubile în apă cu rol de coloizi protectori, cum sunt cleiul, guma arabică, caseina, săpunul de sodiu sau de potasiu, eteri ai celulozei, rășini polivinilice.

Pentru obținerea emulsiilor de tip ulei în apă, frecvent se folosește uleiul de in și gălbenușul de ou, în proporții diferite. Gălbenușul conține lecitină, (o substanță grasă complexă) care are rol de emulgator. Pentru emulsiile de tip apă în ulei se folosesc ca emulgatori săpunuri de calciu sau rezinați de calciu și se diluează cu terebentină. O întrebuințare mare o au și emulgatorii solubili în ambele faze dintre care cităm alcooli grași sulfonați (dau emulsii fine și stabile).

Ceara şi răşinile pot fi emulsionate după ce în prealabil au fost dizolvate într-un solvent. Pentru a împiedica tulburarea şi opacizarea emulsiilor tempera, solvenţii folosiţi trebuie să se evapore mai repede decât apa, să aibă un punct de fierbere mai coborât.

Stabilitatea emulsiilor depinde şi de vâscozitatea fazelor. De aceea se recomandă prepararea emulsiilor concentrate care se diluează după necesităţi. Emulsiile cu concentraţii mici de ulei sunt mate, poroase şi au o elasticitate redusă. Emulsiile cu conţinut mare de ulei dau pelicule lucioase ce se aseamănă cu pictura în ulei. Cele mai utilizate emulsii pentru culori tempera au fost încă de pe timpul lui Giotto, *emulsiile de ou*. Acestea conţin pe lângă uleiul şi lecitina din gălbenuşul de ou, ulei de in şi un agent conservant, *oţetul*.

1.14.4. Spume

Sunt sisteme disperse formate din bule umplute cu aer sau cu un alt gaz ce formează faza dispersă, mediul dispergent fiind lichid. Pentru stabilizarea spumelor se adaugă unele substanţe superficial active denumite *spumanţi* (alcooli, proteine, săpunuri, acizi organici).

Distrugerea spumelor se face mecanic sau chimic, prin anihilarea acţiunii stabilizatorului. În procesul de spălare cu substanţe tensioactive (săpun, detergenţi) spumele antrenează şi reţin impurităţile, împiedicând redepunerea lor.

1.14.5. Aerosoli

Se caracterizează prin existenţa unui mediu dispergent gazos, faza dispersă fiind lichidă sau solidă. Ei se obţin prin pulverizarea sau prin condensarea vaporilor suprasaturaţi.

Aerosoli se întâlnesc în natură: ceaţa este o dispersie de particule fine de apă în aer, fumul o dispersie de particule de cărbune în aer, iar praful o dispersie de diverse particule solide în aer. Ceaţa are un rol în formarea depunerilor negre (smogul) de pe clădiri sau de pe operele de artă expuse în exterior, în special în oraşele puternic industrializate. Crustele care se formează astfel şi se acumulează de-a lungul anilor pe faţadele exterioare ale clădirilor le afectează nu numai estetic, dar constituie ele însele un suport adsorbant pentru gazele poluante din atmosferă.

Tot sub formă de aerosoli sunt dispersate în aer o serie de substanţe prin intermediul spray-urilor. Astfel, o serie de produse dezinsectizante şi dezinfectante sunt aplicate pe obiecte de artă într-un mod economic.

1.15. Disociaţia termică

Disociaţia termică este procesul de descompunere (scindare) a substanţelor cu ajutorul temperaturii.

Încălzite la temperaturi ridicate, combinaţiile chimice se descompun în elemente.

Temperaturile la care au loc descompunerile sunt variate. Apa de exemplu începe să se descompună în elemente la temperaturi de peste 1.000 °C:



$$2H_2O \longrightarrow 2H_2 + O_2$$

În funcție de temperatura de încălzire, unele substanțe se descompun în compuși intermediari. Descompunerea carbonatului de calciu în oxid de calciu și dioxid de carbon, are loc la temperaturi de 800 – 1000 °C:

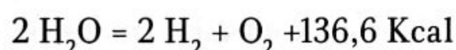


$$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2$$

Produsele obținute prin disociere există atâta timp cât acționează cauza care a produs disocierea. Îndată ce aceasta încetează, produsele de disociație se reunesc, refăcând substanța inițială.

1.15.1. Reacții endo– și exoterme. Reacții reversibile.

La temperatura de 2.500 °C, 10% din apă se disociază în elemente:



$$2\,H_2O = 2\,H_2 + O_2 + 136{,}6\text{ Kcal}$$

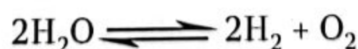
Reacția aceasta are loc cu absorbție de căldură. Acest tip de reacție se numește *endotermă*. Dacă se coboară temperatura, hidrogenul și oxigenul se recombină formând apa. Are loc reacția inversă, de combinare, care se realizează cu cedare de căldură, reacția fiind *exotermă*:



$$2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O - 136{,}6\text{ Kcal}$$

Cantitatea de căldură eliberată sau consumată în reacție, se numește *căldură de reacție* și se exprimă în Kcalorii pe mol (Kcal/mol). Ea se notează cu semnul – în cazul reacțiilor exoterme și cu semnul + în cazul reacțiilor endoterme. Între cele două reacții se stabilește la o anumită temperatură un echilibru, caracterizat prin aceea că numărul de molecule care se descompun în unitatea de timp este egal cu numărul de molecule de apă ce se refac în aceeași unitate de timp.

Reacțiile de acest tip care pot avea loc simultan în ambele sensuri, se numesc *reacții reversibile* și se notează cu săgeți în ambele sensuri (în locul semnului egal).



$$2H_2O \rightleftharpoons 2H_2 + O_2$$

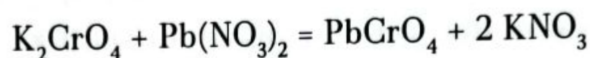
Reacțiile reversibile sunt foarte numeroase. În general reacțiile nu se desfășoară complet, ci conduc la un echilibru care se stabilește în funcție de condițiile de lucru. Descompunerea pietrei de var ($CaCO_3$) pentru prepararea varului (CaO) este tot o reacție reversibilă:



$$CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$$

1.15.2. Viteza de reacție

Reacțiile chimice se produc într-un timp mai lung sau mai scurt. Există reacții instantanee, cum sunt reacțiile între ioni. De exemplu, prin amestecarea unei soluții de cromat de potasiu cu o soluție de nitrat de plumb, precipită imediat cromatul de plumb de culoare galbenă (pigmentul galben de crom):

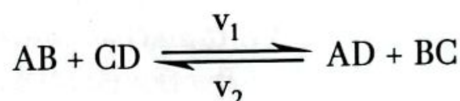


$$K_2CrO_4 + Pb(NO_3)_2 = PbCrO_4 + 2\,KNO_3$$

De asemenea există reacții lente sau foarte lente, cum sunt oxidarea fierului în aer sau alterarea azuritului în malachit.

Viteza cu care se produce o reacție se numește *viteză de reacție* (v) și se măsoară prin variația în unitatea de timp a concentrației (*c*) a substanțelor care reacționează.

Pentru un sistem omogen compus din două substanțe care reacționează, AB și CD, se poate scrie:



$$AB + CD \underset{v_2}{\overset{v_1}{\rightleftharpoons}} AD + BC$$

în care:
$v_1 = k_1\, c(AB) \times c(CD)$ (viteza reacției de la stânga la dreapta)
$v_2 = k_2\, c(AD) \times c(BC)$ (viteza reacției inverse)
k_1 și k_2 sunt constantele de viteză și au o valoare caracteristică pentru o anumită reacție chimică și temperatură

Viteza de reacție este mare la începutul reacției, când concentrațiile substanțelor ce reacționează sunt mari și descrește pe măsură ce concentrațiile substanțelor scad. În cazul unui echilibru chimic ce se atinge la t = infinit, vitezele celor două reacții, v_1 și v_2 sunt egale:

$$k_1 [AB] \times [CD] = k_2 [AD] \times [BC]$$

de unde rezultă:

$$\frac{[AD][BC]}{[AB][CD]} = \frac{k_1}{k_2} = K$$

Raportul între constantele celor două viteze (k_1 și k_2) are tot o valoare constantă și se numește *constanta de echilibru (K)*.

La echilibru, raportul între produsul concentrațiilor substanțelor finale și produsul concentrațiilor substanțelor inițiale este constant (pentru o anumită temperatură). Aceasta constituie *legea acțiunii maselor*.

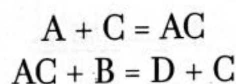
Viteza de reacție poate fi influențată de *concentrație*, de *temperatură* și de *catalizatori*.

Concentrația: la reacțiile într-un singur sens, viteza de reacție este proporțională cu produsul concentrațiilor substanțelor care reacționează.

Temperatura influențează viteza de reacție, modificând valoarea constantei K. În general când temperatura crește cu 10 °C, viteza de reacție crește de 2-4 ori. Reacțiile care nu au loc la temperatura ordinară pot avea loc la temperaturi mai ridicate. În cazul reacțiilor exoterme, dacă nu se elimină căldura produsă, viteza de reacție crește foarte mult, producându-se o reacție violentă sau explosivă.

Catalizatorii sunt substanțe care introduse în cantități mici în unele reacții chimice, măresc viteza de reacție (modifică valoarea constantei de viteză) prin micșorarea energiei de activarea reacțiilor. Catalizatorii nu modifică valoarea constantei de echilibru K ci modifică mecanismul unei reacții. La terminarea reacției catalizatorii se regăsesc în cantitatea inițială. Catalizatorii iau de fapt parte la reacție, într-o primă fază, apoi sunt eliminați din reacție.

Reacția dintre două substanțe A și B pentru a se produce produsul D (A + B = D), în prezența unui catalizator C poate fi redată astfel:



$$A + C = AC$$
$$AC + B = D + C$$

Catalizatorul C este eliminat la sfârșitul reacției. Catalizatorii au o acțiune specifică, acționând numai asupra unor grupe de substanțe sau a unor grupe funcționale. O categorie importantă de catalizatori o constituie *enzimele*.

Activitatea unui catalizator poate fi mărită prin adăugarea unor substanțe, care singure nu au acțiune catalitică. Aceste substanțe se numesc *promotori*.

Sunt unele substanțe care introduse într-o reacție chimică încetinesc viteza de reacție, adică produc o *cataliză negativă*. Asemenea substanțe se numesc *inhibitori*. Inhibitorii acționează consumându-se uneori în reacție, prin dezactivarea moleculelor reactive sau prin reacția lor cu unul din produsele intermediare de reacție.

1.16. Disociația electrolitică

Disociația electrolitică este procesul de desfacere a electroliților (acizi, baze, săruri) în ioni.

Din punct de vedere al conductibilității electrice, substanțele se împart în rău conducătoare de electricitate sau *izolatori* și bune conducătoare de electricitate sau *conductori electrici*. Aceștia din urmă sunt de două feluri: conductori metalici și electroliți.

În cadrul legăturilor metalice (cap. 1.3 și 1.6.1.1) s-a arătat că metalele sunt bune conducătoare de electricitate datorită electronilor mobili din rețeaua cristalină a metalului.

În electroliți transportul curentului electric se face prin ioni. Pentru a transporta curentul electric, ionii trebuie să se miște liber. Din această cauză electroliții sunt buni conducători de electricitate numai în soluție, când se creează condițiile ca ionii să fie mobili.

1.16.1. Grad de disociere. Constanta de disociere

Mărimea care defineşte cantitatea de electrolit disociat se numeşte *grad de disociere* sau de ionizare şi este dată de raportul dintre numărul de molecule disociate şi numărul total de molecule dizolvate. Gradul de disociere se notează cu α şi se exprimă în procente.

Cu cât concentraţia unei soluţii este mai mică, cu atât creşte gradul de disociere. Dacă se măreşte concentraţia soluţiei respective, disociaţia se micşorează în favoarea moleculelor nedisociate. Acest lucru denotă că disociaţia electrolitică este un fenomen reversibil şi se notează cu săgeţi ce indică ambele sensuri:



$$NaCl \rightleftharpoons Na^+ + Cl^-$$

Capacitatea electrolitului de a se disocia în ioni, variază de la electrolit la electrolit şi se caracterizează prin valoarea K, numită *constantă de disociere.* Cu cât valoarea constantei K este mai mare, cu atât electrolitul se disociază mai puternic. În timp ce gradul de disociere al unui electrolit (α) variază cu concentrația, constanta de disociere (K) nu se modifică (la temperatură constantă).

1.16.2. Electroliți tari și electroliți slabi

Prin dizolvarea în apă a substanțelor cristaline cu rețele ionice, cum este de exemplu clorura de sodiu, nu se produce o disociere. În acest caz ionii existenți devin mobili în soluție și se separă între ei. În urma măsurării conductibilității electrice a electroliților în soluții apoase, aceștia au fost împărțiți în *electroliți tari* și *electroliți slabi.* Electroliții tari se caracterizează printr-o mare conductibilitate care variază puțin cu concentrația. Electroliții slabi prezintă o conductibilitate electrică mică în soluții concentrate și mare în soluții diluate. Comportarea diferită este determinată de faptul că electroliții tari sunt complet disociați în soluție (100%), pe când cei slabi se ionizează doar în momentul dizolvării și în cantitate mică (sub 1%).

1.17. Compuși chimici anorganici

Dependent de structura lor, compușii anorganici pot fi oxizi, acizi, baze și săruri.

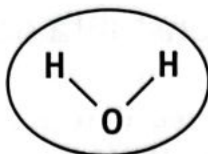
1.17.1. Oxizi

Oxizii sunt compuși chimici anorganici care conțin în molecula lor oxigen. După modalitatea de legare a atomului de oxigen de elemente, distingem *oxizi obișnuiți* și *peroxizi.*

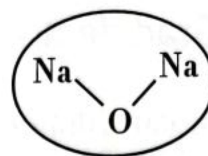
Când atomul de oxigen este legat cu ambele valențe de alt element, avem oxizi obișnuiți sau pe scurt *oxizi* (exemple: oxidul de calciu, oxidul de sodiu, etc – fig. 20).



oxid de calciu



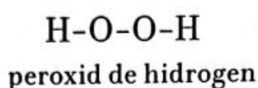
apă



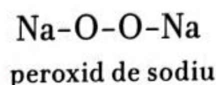
oxid de sodiu

Fig. 20 Oxizi

Peroxizii conţin în molecula lor doi atomi de oxigen legaţi între ei cu câte o valenţă, cealaltă valenţă fiind legată de alt element. Ca exemple cităm peroxizii de hidrogen şi de sodiu.



peroxid de hidrogen



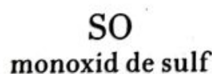
peroxid de sodiu

Gruparea *-O-O-* se numeşte grupare *peroxo* sau *peroxidică*. Peroxizii pot fi consideraţi săruri ale apei oxigenate (căreia i se poate atribui rolul de acid).

În funcţie de valenţa elementului de care este legat oxigenul, oxizii pot avea următoarele formule:

Element	Formula oxidului	Exemple
Monovalent	R_2O	Na_2O, Cl_2O
Bivalent	RO	CaO, SO
Trivalent	R_2O_3	Fe_2O_3, N_2O_3
Tetravalent	RO_2	PbO_2, CO_2
Pentavalent	R_2O_5	Sb_2O_5, P_2O_5

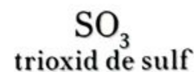
Când un element poate forma oxizi diferiţi, pentru a-i distinge, în nomenclatura lor se adaugă un prefix care indică numărul de atomi din moleculă, ca de exemplu:



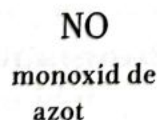
monoxid de sulf



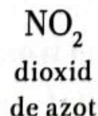
dioxid de sulf



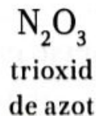
trioxid de sulf



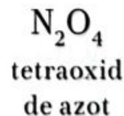
monoxid de azot



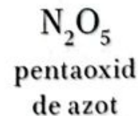
dioxid de azot



trioxid de azot

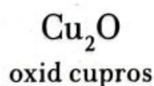


tetraoxid de azot

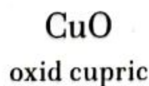


pentaoxid de azot

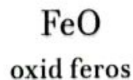
În unele cazuri, la elementele care prezintă două valenţe diferite denumirile oxidului se fac prin adăugarea sufixelor *os* la numele elementului, în cazul valenţei sale inferioare şi *ic* la numele elementului, în cazul valenţei superioare. De exemplu:



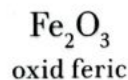
oxid cupros



oxid cupric



oxid feros



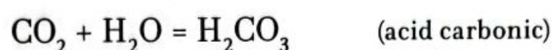
oxid feric

Notarea mai generală folosește pentru indicarea valenței, cifrele romane adăugate în paranteză:

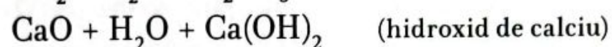
FeO oxid de fier (II) $\qquad$ Fe_2O_3 oxid de fier (III)

1.17.1.1. Clasificarea oxizilor. Oxizi acizi. Oxizi bazici. Oxizi neutri

Oxizii pot reacționa cu apa producând acizi sau baze, conform reacțiilor:



$$CO_2 + H_2O = H_2CO_3 \qquad \text{(acid carbonic)}$$

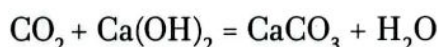


$$CaO + H_2O + Ca(OH)_2 \qquad \text{(hidroxid de calciu)}$$

Oxizii care cu apa produc acizi se numesc *oxizi acizi*, iar cei care produc baze *oxizi bazici*. Oxizii care nu produc nici acizi (sau săruri ale acizilor) nici baze se numesc *oxizi neutri*, așa cum sunt oxidul de carbon (CO) sau oxidul de azot (NO).

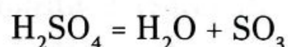
Oxizii acizi sunt oxizii nemetalelor (metaloizilor). De exemplu, CO_2, SO_2, SO_3, P_2O_5, cu apa formează acizii carbonic (H_2CO_3), sulfuros (H_2SO_3), sulfuric (H_2SO_4), respectiv fosforic (H_3PO_4).

Oxizii acizi reacționează cu oxizii bazici producând săruri:



$$CO_2 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + H_2O$$

Deoarece acizii dau prin deshidratare oxizi, oxizii respectivi se mai numesc și *anhidride acide*. Trioxidul de sulf este, de exemplu, anhidrida acidului sulfuric:



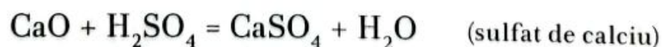
$$H_2SO_4 = H_2O + SO_3$$

Dacă elementele pot forma două anhidride diferite, anhidrida în care elementul are valența inferioară, poartă sufixul *–oasă*, iar cea în care elementul are valența superioară, sufixul *–ică*:

SO_2 anhidridă sulfuroasă $\qquad$ SO_3 anhidridă sulfurică

Oxizii bazici sunt oxizi ai metalelor. De exemplu: Na_2O, MgO, CaO, CuO, care formează hidroxizii respectivi: $NaOH$, $Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$ și $Cu(OH)_2$.

Oxizii bazici se mai numesc *anhidride bazice*, deoarece rezultă din deshidratarea bazelor respective. Oxizii metalelor alcaline (Na, K) și alcalino-pământoase (Ca, Mg) reacționează ușor cu apa. Oxizii bazici reacționează cu acizii sau cu oxizii acizi, formând săruri:

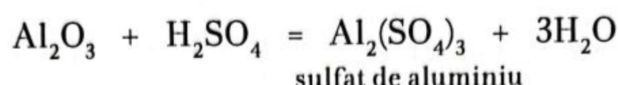


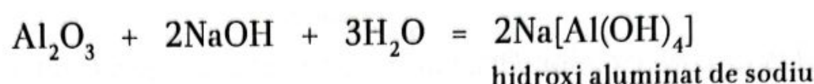
$$CaO + H_2SO_4 = CaSO_4 + H_2O \qquad \text{(sulfat de calciu)}$$



$$CaO + SiO_2 = CaSiO_3 \qquad \text{(silicat de calciu)}$$

Există oxizi care au și proprietăți acide și proprietăți bazice. Ei reacționează cu acizi sau cu baze formând săruri. De exemplu oxidul de aluminiu:

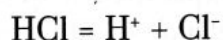




Asemenea substanțe au un caracter amfoter și se numesc *amfoliți acido-bazici*.

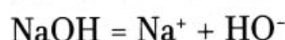
1.17.2. Acizi. Baze

Potrivit unei teorii mai vechi a savantului suedez Svante Arhenius, se numesc acizi substanțele care formează în soluție apoasă ioni de hidrogen. Conform acestei teorii, ionii de hidrogen se formează la dizolvarea în apă, prin disocierea acizilor respectivi:



$$HCl = H^+ + Cl^-$$

iar o bază este o substanță care formează în soluție ioni de hidroxili, HO^-:



$$NaOH = Na^+ + HO^-$$

Posibilitatea unor reacții care au loc în fază gazoasă, cum este cea dintre acidul clorhidric gazos și amoniacul gazos cu formarea clorurii de amoniu, precum și faptul că ionul de hidrogen nu poate exista în stare liberă fiind atras de electronii neparticipanți ai unei molecule de apă (cu formarea ionului de hidroniu), dovedesc că acizii și bazele nu mai pot fi definite ca substanțe care se disociază în apă cu formarea ionilor de H^+ și HO^-.

În anul 1923 Bronsted și Lowry au elaborat *teoria transferului de protoni*, conform căreia acidul este un donor de protoni și baza un acceptor de protoni (teoria protolitică):



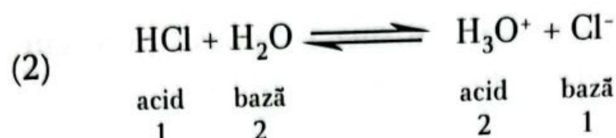
$$(1) \quad \text{Acid A} \rightleftharpoons \text{Bază B} + H^+$$

Acidului A îi corespunde o bază conjugată B, bazei B îi corespunde acidul conjugat A. Prezentăm mai jos câteva exemple:

- HCl este acidul conjugat bazei Cl^-
- HSO_4^- este acidul conjugat bazei SO_4^{2-}
- NH_4^+ este acidul conjugat bazei NH_3
- Cl^- este baza conjugată acidului HCl
- NH_3 este baza conjugată acidului NH_4^+
- CH_3COO^- este baza conjugată acidului CH_3COOH

Acidul pierde un proton și trece într-o bază, iar baza acceptă protonul și trece în acid. Acidul și baza formează împreună o pereche conjugată acid - bază. Deoarece protonul nu poate exista în stare liberă, reacția de tipul (1) nu se poate produce.

Un acid nu poate ceda un proton decât unei baze, care prin acceptarea unui proton devine acid. Se produc reacții cu două perechi conjugate acid-bază, ca în exemplul următor:



$$HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^- \quad (2)$$

acid 1, bază 2, acid 2, bază 1

Apa acceptă un proton și are rol de bază, iar ionul H_3O^+ cedând un proton are rol de acid. Un acid nu poate exista fără o bază și invers.

Cu cât un acid este mai tare, cu atât va ceda mai ușor un proton; cu cât o bază este mai tare, cu atât va accepta mai ușor un proton. Acizii care în soluție apoasă sunt ionizați total (sau aproape total), se numesc *acizi tari*. Exemple: acidul sulfuric, acidul clorhidric, acidul nitric. Acizii care în soluție apoasă ionizează în mică măsură, se numesc *acizi slabi*. În funcție de cantitatea de protoni puși în libertate de diferitele soluții de acizi slabi, unii sunt mai tari decât alții. Printre acizii slabi se numără hidrogenul sulfurat (acidul sulfhidric), acidul acetic, acidul cianhidric și alții. La fel ca acizii și bazele se clasifică în *baze tari* (hidroxizii de sodiu, potasiu, calciu) și *baze slabe* (hidroxizii de aluminiu, magneziu, amoniu, amine organice, etc).

Acizii tari pun în libertate acizii mai slabi din sărurile lor și orice bază tare pune în libertate baze mai slabe din sărurile lor.

1.17.2.1. Clasificarea acizilor

Acizii care pe lângă hidrogen conțin în molecula lor un alt element, se numesc *hidracizi* (de exemplu: HCl, HBr, HI, HF, H_2S).

Acizii care conțin și oxigen în molecula lor se numesc *acizi oxigenați* sau *oxacizi*. Prezentăm câteva exemple: H_2CO_3 (acidul carbonic), H_2SO_4 (acidul sulfuric), HNO_3 (acidul nitric) și H_3PO_4 (acidul fosforic). Acești acizi dau, prin deshidratare, *anhidride*.

Oxacizii se disociază în soluție apoasă astfel:



$$H_2CO_3 \rightleftharpoons 2H^+ + CO_3^{2-}$$



$$H_2SO_4 \rightleftharpoons 2H^+ + SO_4^{2-}$$

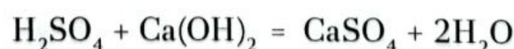


$$HNO_3 \rightleftharpoons H^+ + NO_3^-$$

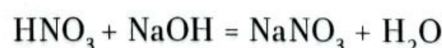


$$H_3PO_4 \rightleftharpoons 3H^+ + PO_4^{3-}$$

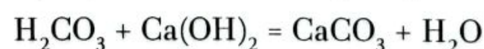
Anionii CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, NO_3^- și PO_4^{3-} din exemplele de mai sus, reprezintă grupări de atomi, care rămân neschimbate în cursul reacțiilor chimice și se numesc *radicali*.



$$H_2SO_4 + Ca(OH)_2 = CaSO_4 + 2H_2O$$



$$HNO_3 + NaOH = NaNO_3 + H_2O$$



$$H_2CO_3 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + H_2O$$

Un element bivalent, calciul, poate înlocui ambii atomi de hidrogen ai acidului sulfuric și carbonic, formând sulfatul, respectiv carbonatul de calciu, radicalii sulfat și carbonat fiind radicali bivalenți.

Acizii care pun în libertate prin disociere apoasă un singur ion de hidrogen (un singur proton) formează radicali monovalenți:

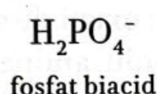




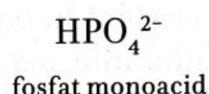


Acidul sulfuric formează radicalul sulfat acid iar acidul carbonic, carbonat acid.

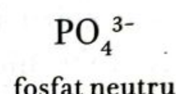
Acizii care conțin trei atomi de hidrogen în moleculă, cum este acidul fosforic, pot ceda trei protoni în trepte:



fosfat biacid



fosfat monoacid



fosfat neutru

Cedarea protonilor în trepte se face succesiv, în funcție de diluția soluției de acid polibazic. Cu cât soluția este mai diluată, cu atât acidul poate ceda unu, doi sau trei protoni. Fiecare treaptă se caracterizează prin constanta ei de disociere.

Formulele acizilor. Formula generală a unui acid neoxigenat este HX (X fiind nemetalul), iar în cazul acizilor oxigenați H_nXO_m. În formulele de structură ale acizilor oxigenați, atomii de hidrogen sunt legați de atomii de oxigen, iar aceștia de atomul de nemetal ca în fig. 21:

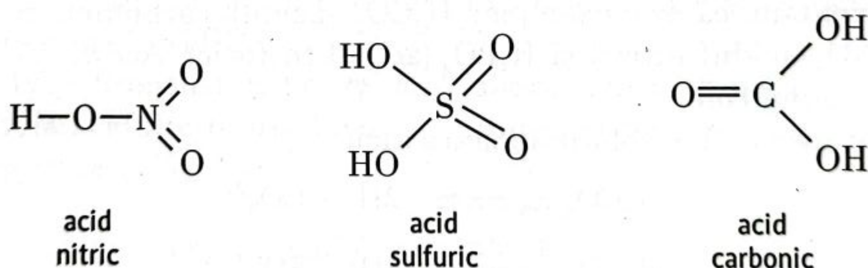
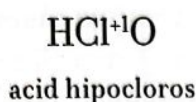


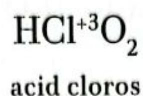
Fig. 21 Legătura atomilor de hidrogen și oxigen în moleculele acizilor

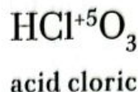
Nomenclatură. Pentru hidracizi se folosește sufixul *-hidric*: acidul clorhidric (HCl), acidul fluorhidric (HF). Oxiacizii primesc sufixul *-ic*: acid carbonic (H_2CO_3), acid sulfuric (H_2SO_4). În cazul în care de la un nemetal pot deriva mai mulți acizi, numele acidului în care nemetalul are valența cea mai mică se formează cu prefixul *-hipo* și sufixul *-os*, iar pentru valența cea mai mare, cu prefixul *-per* și sufixul *-ic*:

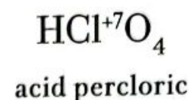
- acid sulfuric $H_2S^{+6}O_4$ – acid sulfuros $H_2S^{+4}O_3$, starea de oxidare a sulfului variază de la + 6 (în acidul sulfuric) la + 4 (la acidul sulfuros)
- acid fosforic $H_3P^{+5}O_4$ – acid fosforos $H_3P^{+3}O_3$ – acid hipofosforos $H_3P^{+1}O_2$, starea de oxidare a fosforului variază de la +1 la + 3 și +5.

Un alt exemplu îl prezintă acizii oxigenați ai clorului, în care starea de oxidare a clorului variază de la +1 (în acidul hipocloros), la +3 (la acidul cloros) și la +7 la acidul percloric):


$HCl^{+1}O$
acid hipocloros


$HCl^{+3}O_2$
acid cloros


$HCl^{+5}O_3$
acid cloric


$HCl^{+7}O_4$
acid percloric

1.17.2.2. Clasificarea bazelor

După cum s-a mai arătat la capitolul 1.16.2., bazele acceptă un proton și trec în acizii respectivi (acidul conjugat bazei):

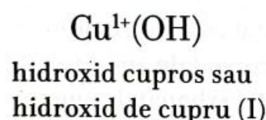


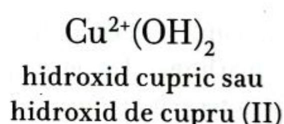
$$\text{Acid} \rightleftharpoons \text{Bază} + H^+$$

Formula generală a unei baze este M(OH), M fiind un metal monovalent În funcție de numărul protonilor acceptați, avem baze:

a) monoacide – NaOH
b) biacide – $Ca(OH)_2$, $Mg(OH)_2$
c) triacide – $Al(OH)_3$

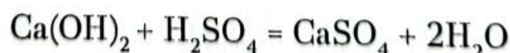
Nomenclatură. Bazele se mai numesc *hidroxizi* și conțin gruparea OH legată direct de atomul metalic. Dacă de la un metal derivă mai mulți hidroxizi, deosebirea între ei se face prin adăugarea la numele metalului a sufixului *–os* sau *–ic*:


$Cu^{1+}(OH)$
hidroxid cupros sau
hidroxid de cupru (I)


$Cu^{2+}(OH)_2$
hidroxid cupric sau
hidroxid de cupru (II)

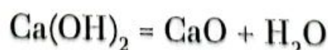
Proprietăți. Bazele metalelor alcaline (Na, K) sunt baze tari, foarte solubile în apă, spre deosebire de cele de calciu și magneziu, tot baze tari, dar mai puțin solubile în apă. Datorită acțiunii lor puternic corosive, bazele metalelor alcaline se mai numesc *caustice.* Hidroxizii de fier, aluminiu, cupru, crom etc sunt insolubili în apă.

Cu acizii, bazele formează săruri:



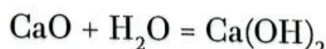
$$Ca(OH)_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2H_2O$$

Prin calcinare trec în oxizi:



$$Ca(OH)_2 = CaO + H_2O$$

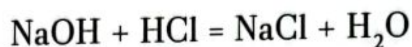
Una din metodele de obținere a bazelor constă în tratarea cu apă a oxizilor respectivi, așa cum se procedează pentru obținerea hidroxidului de calciu (varul stins):



$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2$$

1.17.3. Săruri

Prin neutralizarea unui acid cu o bază se formează *o sare* și apă:

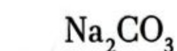


$$NaOH + HCl = NaCl + H_2O$$

Formula generală a unei săruri este *MX*, în care M este metalul, iar X este radicalul acid.

Clasificare. După comportarea lor, sărurile se pot clasifica în săruri neutre, săruri acide și săruri bazice.

a) Sărurile neutre sunt sărurile în care toți atomii de hidrogen din molecula acidului sunt înlocuiți cu atomi de metal. Sărurile neutre se mai numesc și săruri normale. Exemple:

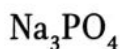
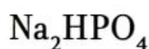
 Na_2CO_3	 $CaSO_4$	 $CaCO_3$	 KNO_3
carbonat de sodiu	sulfat de calciu	carbonat de calciu	nitrat de potasiu

Când hidrogenul acidului este înlocuit de două metale diferite, rezultă *săruri duble*, cum este, de exemplu, alaunul (sulfat dublu de aluminiu și potasiu) – $KAl(SO_4)_2$.

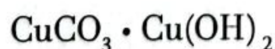
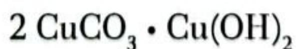
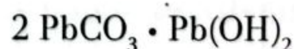
b) Sărurile acide – rezultă în urma înlocuirii parțiale a atomilor de hidrogen cu atomi metalici. Exemple:

 $NaHCO_3$	 NH_4HCO_3
carbonat acid de sodiu (dicarbonat de sodiu) hidrogen carbonat de sodiu	carbonat acid de amoniu (dicarbonat de amoniu) hidrogen carbonat de amoniu

Acizii monobazici (cu un singur atom de hidrogen în moleculă) nu pot forma săruri acide. Acizii bibazici pot forma o sare acidă (ca în exemplele de mai sus). Acizii tribazici, cum este acidul fosforic, poate forma două săruri acide:

 Na_3PO_4	 Na_2HPO_4	 NaH_2PO_4
fosfat trisodic sau fosfat neutru de sodiu	fosfat de sodiu secundar sau fosfat monoacid de sodiu	fosfat de sodiu primar sau fosfat biacid de sodiu

c) Sărurile bazice sunt săruri care conțin în molecula lor una sau mai multe grupe OH, de la baza de la care a provenit sarea. Exemple:

 $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$	 $2\ CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$	 $2\ PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$
carbonat bazic de cupru (verde malachit)	carbonat bazic de cupru (albastru azurit)	carbonat bazic de plumb (alb de plumb sau ceruză)

Nomenclatura

Numele unei săruri se desemnează prin doi termeni: unul care arată radical acid, altul care definește metalul.

Numele radicalului acid

Sărurile care provin de la acizii care au sufixul –*hidric* dau radicali cu sufixul –*ură*:

a) acid clor*hidric* – clor*ură*

b) acid sulf*hidric* – sulf*ură*;

c) acid fluor*hidric* – fluor*ură*

Sărurile care provin de la acizii care au sufixul –*ic* dau radicali cu sufixul –*at:*

a) acid carbon*ic* – carbon*at*;

b) acid sulfur*ic* – sulf*at*;

c) acid nitr*ic* – nitr*at*

Sărurile care provin de la acizii care au sufixul –*os*, dau radicali cu sufixul –*it:*

a) acid nitr*os* – nitr*it*

b) acid sulfur*os* – sulf*it*.

Numele metalului din sare. Când metalul are o singură valență, numele radicalului rămâne neschimbat: clorură de zinc, sulfat de calciu, carbonat de amoniu.

Când metalul are mai multe valențe, deosebirea între diferitele săruri se face prin adăugarea sufixului –*os* (pentru valența mai mică) sau –*ic* (pentru valența mai mare) la numele metalului, sau prin indicarea valenței.

$Fe^{2+}SO_4$	$Fe_2^{3+}(SO_4)_3$	$Cu^{+}Cl$	$Cu^{2+}Cl_2$
sulfat fer*os*	sulfat fer*ic*	clorură cupr*oasă*	clorură cupr*ică*
sau	sau	sau	sau
sulfat de fier	sulfat de fier	clorură de cupru	clorură de cupru
(II)	(III)	(I)	(II)

Pentru sărurile acide se intercalează cuvântul acid între numele radicalului acid și metal: carbonat acid de sodiu, carbonat acid de amoniu. În nomenclatura mai veche se folosește și prefixul *di* adăugat înaintea radicalului acid (dicarbonat de sodiu, dicarbonat de amoniu). Pentru sărurile bazice se intercalează cuvântul bazic (vezi exemplele de mai sus).

1.18. Concentrația ionilor de hidrogen

1.18.1. Disociația electrolitică a apei; indicele de hidrogen (pH)

Dacă luăm în considerație reacția de disociere electrolitică a apei:



$$(1) \qquad 2\ H_2O \rightleftharpoons [H_3O]^+ + [HO]^-$$

și aplicăm legea acțiunii maselor, obținem:

$$(2) \qquad K = \frac{[H_3O]^+[HO]^-}{[H_2O]^2}$$

Deoarece moleculele de apă disociază foarte puţin (apa se consideră că practic nu se disociază), cantitatea de molecule de apă nedisociată $[H_2O]^2$ este foarte mare şi poate fi considerată constantă. În acest caz relaţia de mai sus devine:

(3) $[H_3O]^+[HO]^- = K_{H2O} = 10^{-14}$ ioni gram / litru

Produsul concentraţiilor ionilor apei (K_{H_2O}) se numeşte *produsul ionic al apei* şi are o valoare constantă pentru o anumită temperatură.

În apa pură concentraţia ionilor de hidrogen (hidroniu) este egală cu concentraţia ionilor de hidroxil:

(4) $[H_3O]^+ = [HO]^- = 10^{-7}$ ioni gram / litru

Pentru uşurarea exprimării s-a introdus noţiunea de *pH* sau *indice de hidrogen*[26], notându-se cu această expresie logaritmul negativ al concentraţiei ionilor de hidrogen, adică:

(5) $$pH = -\log [H_3O]^+ = \log \frac{1}{[H_3O]^+}$$

şi în mod asemănător concentraţia ionilor de hidroxil:

(6) $$pOH = -\log [HO]^- = \log \frac{1}{[HO]^-}$$

relaţiile (3) şi (4) pot fi scrise acum sub forma:

(7) $-\log [H_3O]^+ - \log[HO]^- = -\log K_{H_2O} = -\log 10^{-14}$

(8) $pH + pOH = 14$

(9) $pH = pOH = 7$

Concentraţia ionilor de hidrogen dintr-o soluţie (pH) exprimă tăria acidului respectiv. Când concentraţia ionilor de hidrogen este egală cu cea a ionilor de hidroxil (cazul neutralizării unui acid cu o bază) soluţia este neutră, iar pH = pOH = 7.

Când pH < 7 soluţia este acidă, când pH > 7 soluţia este alcalină.

Din relaţia (8) rezultă că:

(10) $pOH = 14 - pH$, unde pH poate varia între 0 şi 14.

O soluţie normală (1 n) de acid clorhidric[27] are concentraţia ionilor de hidrogen $[H]^+ = 1$, pH = 0.

---

[26] Noţiunea de pH a fost introdusă de savantul danez S. P. L. Sörensen în anul 1909 şi este prescurtarea de la „pondus hidrogenii".

[27] O soluţie cu pH = 3 poate fi o soluţie 0,001 n a unui acid tare (cum ar fi HCl) sau o soluţie 0,1n a unui acid slab (ca de exemplu acidul acetic).

O soluție normală de hidroxid de sodiu are concentrația ionilor de hidroxil $[HO]^-$ = 1, pOH = 0. Din relația (10) rezultă că în acest caz pH = 14.

Exemplu: o soluție cu concentrația ionilor de hidrogen de 10^{-6} ioni gram/litru, are pH = 6. O soluție cu concentrația ionilor de hidrogen de 10^{-5} ioni gram/litru are pH = 5, adică este de 10 ori mai concentrată în ioni de $[H_3O]^+$ decât cea cu pH = 6.

1.18.2. Determinarea pH-ului. Indicatori

Există mai multe metode pentru determinarea pH, metode ce se aleg în funcție de precizia necesară. Pentru determinări curente se folosesc *indicatorii*. Indicatorii sunt substanțe care își schimbă structura chimică și totodată culoarea în funcție de concentrația în ioni $[H_3O]^+$ sau $[HO]^-$ (indicatori acid-bază). Ei sunt în general acizi slabi sau baze slabe, care în stare nedisociată au o culoare diferită de cea a ionilor săi. Determinările exacte se fac cu aparate numite *pH-metre*[28].

De exemplu, molecula nedisociată a fenolftaleinei este incoloră, iar cea disociată (în mediu alcalin) este roșu-violet. Schimbarea culorii indicatorului (sau virarea culorii) se face într-un anumit interval de pH, caracteristic indicatorului respectiv. Astfel, fenolftaleina schimbă culoarea de la incolor în mediu acid, la roșu-violaceu în mediu alcalin, în intervalul de pH 8,3 – 10,0, iar metiloranjul de la culoarea roșie (în mediu acid), la galben (în mediu alcalin) în intervalul de pH 3,1 – 4,4. În mod curent se folosesc indicatori de pH depuși pe hârtie, aceștia fiind comercializați sub forma unor benzi sau role pentru anumite intervale de viraj.

Determinările de pH se fac pentru controlul soluțiilor de spălare și curățire a lucrărilor de artă, pentru verificarea acidității sau alcalinității substanțelor folosite în restaurare.

1.18.3. Soluții tampon

La prepararea unor soluții folosite de obicei în operațiile de îndepărtare a unor repictări sau verniuri se folosesc substanțe chimice (inclusiv enzime) care sunt active într-un interval foarte strâns de pH.

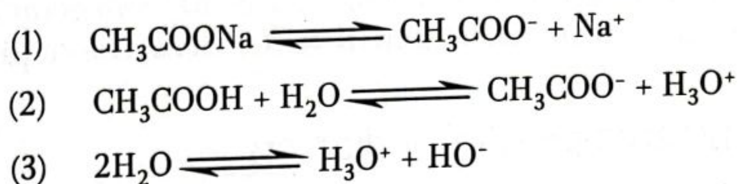
Dacă se introduc cantități relativ mici de acizi tari sau de baze tari în apă, se produc variații mari în concentrația ionilor de hidrogen sau hidroxil. De exemplu, o soluție 0,01 n de acid clorhidric cu concentrația ionilor de hidrogen $[H_3O]^+ = 10^{-2}$ are pH = 2, în timp ce o soluție 0,01 n de hidroxid de sodiu are concentrația ionilor de hidroxil $[HO]^- = 10^{-2}$, pOH = 2, pH = 12. Variațiile de pH sunt de cinci unități față de pH-ul inițial al apei.

Prin compoziția lor unele soluții, denumite *soluții tampon*, atenuează acțiunea acizilor sau bazelor, menținând pH-ul în anumite limite. De obicei, asemenea soluții sunt amestecuri între două substanțe (acizi slabi sau baze slabe și sărurile lor alcaline). Spre exemplu soluția formată din acid acetic și acetat de sodiu în cantități egale, câte 0,1 moli/litru este o soluție tampon cu pH = 4,73. Dacă în această soluție se introduc cantitățile de acid și bază care dădeau soluții apoase cu pH = 2, respectiv pH = 12 (conform exemplelor de mai sus), se observă că variațiile de pH rezultate sunt foarte mici.

---

[28] În comerț sunt accesibile pH-metre electronice portabile, cu precizii cuprinse între ± 0,2 și ± 0,01 pH.

Acțiunea soluțiilor tampon din exemplul de mai sus, se explică astfel: prin dizolvarea în apă, acetatul de sodiu se ionizează complet, iar acidul acetic doar parțial. Reacțiile care au loc pot fi redate astfel:



$$(1)\quad CH_3COONa \rightleftharpoons CH_3COO^- + Na^+$$

$$(2)\quad CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$$

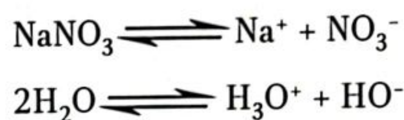
$$(3)\quad 2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HO^-$$

La introducerea unei soluții acide, ionii H_3O^+ vor reacționa cu ionii acetat, reacția (2) se va deplasa spre stânga (către acidul nedisociat). La introducerea unei soluții alcaline, ionii HO^- vor reacționa cu ionii H_3O^+, reacția (3) se va deplasa spre stânga, astfel că orice încercare de mărire a acidității sau a alcalinității va conduce la variații foarte mici de pH.

1.19. Hidroliza

Sărurile acizilor tari (clorhidric, nitric, sulfuric etc) cu metale alcaline (sodiu, potasiu) sau alcalino – pământoase (calciu, magneziu) în soluție apoasă sunt neutre (pH = 7).

De exemplu, prin dizolvarea nitratului de sodiu în apă ionii proveniți din disociație nu reacționează cu apa, sunt inactivi, iar ionii proveniți din disociația apei sunt în concentrații egale astfel că soluția rămâne neutră:

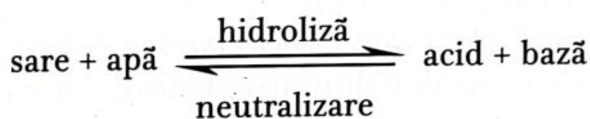


$$NaNO_3 \rightleftharpoons Na^+ + NO_3^-$$

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HO^-$$

Sunt însă alte săruri care dizolvate în apă dau soluții acide sau bazice. Dizolvarea acestor substanțe în apă este însoțită de o reacție chimică cu aceasta, rezultând ioni H_3O^+ și HO^-. Are loc o *disociație hidrolitică* sau *hidroliză*.

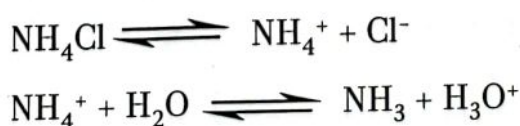
Reacția de hidroliză este inversă reacției de neutralizare.



$$\text{sare} + \text{apă} \underset{\text{neutralizare}}{\overset{\text{hidroliză}}{\rightleftharpoons}} \text{acid} + \text{bază}$$

După cum există un grad de ionizare, există și un *grad de hidroliză*. Gradul de hidroliză se definește ca raportul între cantitatea de sare hidrolizată și cantitatea totală de sare dizolvată. În categoria sărurilor care hidrolizează se disting mai multe tipuri.

1. **Săruri provenite de la acizi tari și baze slabe.** Dăm ca exemplu dizolvarea în apă a clorurii de amoniu, o sare ce provine de la o bază slabă (amoniacul) și un acid tare (acidul clorhidric). Ea disociază într-un cation (amoniu) și un anion (clor).

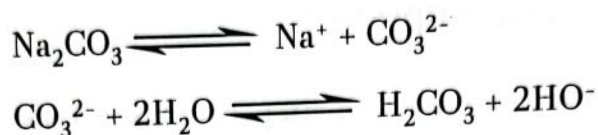


$$NH_4Cl \rightleftharpoons NH_4^+ + Cl^-$$

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$$

Ionii de amoniu reacţionează cu apa şi formează ionul de hidroniu, H_3O^+. Datorită acestuia soluţia devine acidă (pH < 7). *Prin hidroliza acestor săruri, soluţiile devin acide.*

2. Săruri provenite de la baze tari şi acizi slabi. Luăm ca exemplu dizolvarea în apă a carbonatului de sodiu, sare provenită de la o bază tare, hidroxidul de sodiu şi un acid slab, acidul carbonic. Prin disociere electrolitică se formează ioni de Na^+ şi CO_3^{2-}, conform reacţiei:



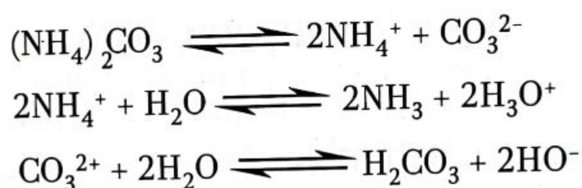
$$Na_2CO_3 \rightleftharpoons Na^+ + CO_3^{2-}$$

$$CO_3^{2-} + 2H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + 2HO^-$$

Ca urmare a reacţiei ionului carbonat cu apa, concentraţia în ioni HO^- va creşte, soluţia devenind alcalină (pH > 7).

Soluţiile care provin prin dizolvarea acestor săruri în apă, devin alcaline.

3. Săruri provenite de la un acid slab şi o bază slabă. Luăm ca exemplu dizolvarea în apă a carbonatul de amoniu când se disociază astfel:



$$(NH_4)_2CO_3 \rightleftharpoons 2NH_4^+ + CO_3^{2-}$$

$$2NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons 2NH_3 + 2H_3O^+$$

$$CO_3^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + 2HO^-$$

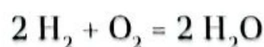
Se observă că prin dizolvarea carbonatului de amoniu în apă concentraţia în ioni H_3O^+ şi HO^- creşte. Concentraţia în ioni HO^- este mult mai mare, imprimând soluţiei un caracter bazic. În cazul acestor tipuri de săruri, dacă constantele de ionizare ale acidului şi ale bazei sunt aproximativ egale, atunci soluţia are un pH aproape 7. *Reacţia finală* a unei soluţii ce provine prin dizolvarea unei sări a unui acid slab cu o bază slabă, *poate fi uşor acidă sau uşor bazică în funcţie de valoarea constantei de ionizare.*

1.20. Reacţii chimice

În cele ce urmează vom descrie pe scurt diferite tipuri de reacţii chimice caracteristice compuşilor anorganici.

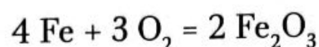
1.20.1. Reacţii de sinteză

Arderea hidrogenului în atmosferă de oxigen, produce apă după reacţia:



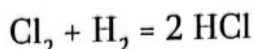
$$2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O$$

Oxigenul fiind bivalent, un mol de oxigen va reacţiona cu doi moli de hidrogen pentru a produce doi moli de apă. Dintre numeroasele reacţii de sinteză mai cităm reacţia de oxidare a fierului:



$$4\,Fe + 3\,O_2 = 2\,Fe_2O_3$$

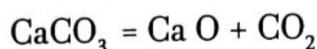
sau de producere a acidului clorhidric:



$$Cl_2 + H_2 = 2\,HCl$$

1.20.2. Reacţii de descompunere

Vom exemplifica acest tip de reacţie prin prezentarea a două exemple.
1) Descompunerea termică a calcarului pentru obţinerea varului:



$$CaCO_3 = Ca\,O + CO_2$$

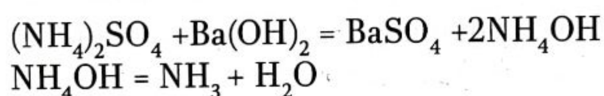
Din reacţie rezultă doi compuşi chimici, oxidul de calciu şi dioxidul de carbon.
2) Descompunerea carbonatului de amoniu[29] în amoniac, dioxid de carbon şi apă:



$$(NH_4)_2CO_3 = 2NH_3 + CO_2 + H_2O$$

1.20.3. Reacţii de dublu schimb

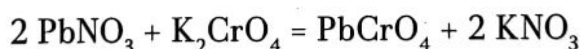
Vom exemplifica acest tip de reacţie, cu ajutorul reacţiei dintre hidroxidul de bariu şi sulfatul de amoniu[30]:



$$(NH_4)_2SO_4 + Ba(OH)_2 = BaSO_4 + 2NH_4OH$$
$$NH_4OH = NH_3 + H_2O$$

Din reacţie rezultă sulfat de bariu insolubil, amoniac şi vapori de apă.

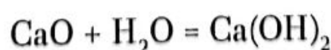
Un alt exemplu este obţinerea pigmentului galben de crom (cromat de plumb) din reacţia dintre nitratul de plumb şi cromatul de potasiu:



$$2\,PbNO_3 + K_2CrO_4 = PbCrO_4 + 2\,KNO_3$$

1.20.4. Reacţii de adiţie

Hidroxidul de calciu se obţine prin acţiunea apei asupra oxidului de calciu:



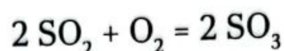
$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2$$

---

[29] Carbonatul de amoniu este un reactiv mult folosit în curăţarea picturilor murale în frescă, deoarece toate produsele de descompunere sunt gaze (amoniac, dioxid de carbon) şi vapori de apă.

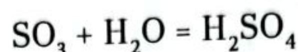
[30] Această reacţie este folosită în restaurarea picturilor murale în frescă, pentru eliminarea ionului SO_4^{2-} (din sulfatul de amoniu solubil, rezultat din reacţia de solubilizare a eflorescenţelor de gips cu soluţie de carbonat de amoniu) sub formă de sulfat de bariu insolubil.

Din reacția dintre dioxidul de sulf și oxigen rezultă trioxid de sulf[31]:



$$2\,SO_2 + O_2 = 2\,SO_3$$

Trioxidul de sulf reacționează cu apa și formează acid sulfuric:

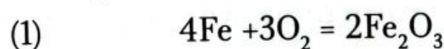


$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$

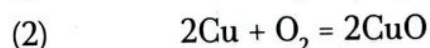
1.20.5. Reacții de oxido – reducere

O caracteristică a combinațiilor ionice este transferul de electroni. Pentru ca aceasta să poată fi folosită și în cazul altor substanțe s-a introdus o noțiune arbitrară, aceea de *număr* sau *stare de oxidare*. Aceasta reprezintă sarcina electrică pe care ar avea-o atomul dacă electronii dintr-un compus ar fi atribuiți atomilor componenți. Astfel, starea de oxidare a atomilor elementelor este 0, a unui ion monoatomic dintr-un compus ionic este aceeași cu sarcina lui electrică. În oxidul de cupru, de exemplu, starea de oxidare a cuprului este +2, iar a oxigenului -2 și se notează Cu^{+2}, respectiv O^{-2} (la notarea stării de oxidare, semnul + sau - se scrie înaintea cifrei). Noțiunea de stare de oxidare se suprapune cu valența. Aceasta ajută la explicarea reacțiilor de oxido - reducere și la stabilirea coeficienților respectivi.

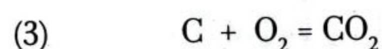
Prin oxidare se înțelege în mod obișnuit combinarea unui element cu oxigenul. Astfel, oxidarea fierului (ruginirea) sau a cuprului, arderea cărbunilor sau a hidrogenului sunt reacții de oxidare:



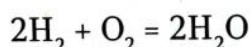
(1) $4Fe + 3O_2 = 2Fe_2O_3$



(2) $2Cu + O_2 = 2CuO$

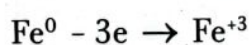


(3) $C + O_2 = CO_2$



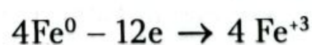
$2H_2 + O_2 = 2H_2O$

În reacția (1) un atom de fier pentru a trece în ion de Fe^{3+} va pierde trei electroni:



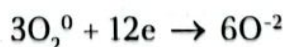
$$Fe^0 - 3e \rightarrow Fe^{+3}$$

Conform reacției (1), patru atomi de fier pierd 12 electroni:



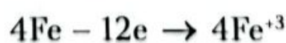
$$4Fe^0 - 12e \rightarrow 4\,Fe^{+3}$$

Electronii pe care fierul îi pierde vor fi preluați de atomii de oxigen:

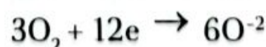


$$3O_2^0 + 12e \rightarrow 6O^{-2}$$

Astfel, din punct de vedere al schimbului de electroni, reacția (1) poate fi scrisă:



$$4Fe - 12e \rightarrow 4Fe^{+3}$$

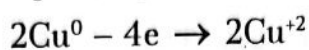


$$3O_2 + 12e \rightarrow 6O^{-2}$$

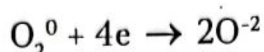
[31] Aceste reacții au fost exemplificate deoarece ele stau la baza degradărilor produse de atmosfera poluată cu dioxid de sulf asupra carbonatului de calciu din tencuieli, picturi murale, sculpturi, etc.

Fierul trece de la starea de oxidare 0 la starea de oxidare +3, iar oxigenul, de la starea de oxidare 0 la starea de oxidare -2.

Reacția (2), de oxidare a cuprului poate fi redată astfel:

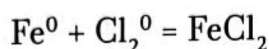


$$2Cu^0 - 4e \rightarrow 2Cu^{+2}$$

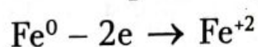


$$O_2^{\,0} + 4e \rightarrow 2O^{-2}$$

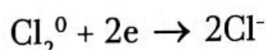
În reacțiile de mai sus se observă că atomii metalici de fier și de cupru au pierdut electroni și au trecut în ioni. Cuprul trece de la starea de oxidare 0 la starea de oxidare +2, iar oxigenul trece de la starea de oxidare 0 la starea de oxidare -2. Electronii pe care fierul îi pierde pot fi acceptați și de alți atomi, nu numai de oxigen, de exemplu de către clor:



$$Fe^0 + Cl_2^{\,0} = FeCl_2$$



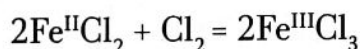
$$Fe^0 - 2e \rightarrow Fe^{+2}$$



$$Cl_2^{\,0} + 2e \rightarrow 2Cl^-$$

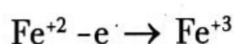
În aceste reacții electronii pierduți de fier au fost acceptați de atomii de clor, pentru a trece în ioni de clor. Fierul trece de la starea de oxidare 0 la starea de oxidare +2, iar clorul trece de la starea de oxidare 0 la starea de oxidare -1. Se observă că transformarea fierului în oxid sau clorură, are la bază același proces electronic - pierderea de electroni.

Oxidarea poate fi astfel definită, ca un proces în care un atom pierde electroni în favoarea altui atom. În urma acestui proces poate avea loc și o creștere a gradului de oxidare, ca în exemplu următor:



$$2Fe^{II}Cl_2 + Cl_2 = 2Fe^{III}Cl_3$$

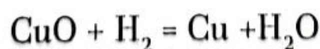
Ionul feros (fier bivalent, Fe^{II}) cedează un electron pentru a trece în ion feric (trivalent, Fe^{III}):



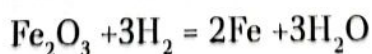
$$Fe^{+2} - e \rightarrow Fe^{+3}$$

În același mod are loc oxidarea ionului cupros Cu^+ la ion cupric Cu^{2+}.

Reducerea este fenomenul invers oxidării. Când oxigenul din diferite substanțe se combină cu hidrogenul pentru a da apă, se spune că substanța respectivă s-a redus. De exemplu:



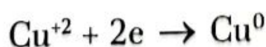
$$CuO + H_2 = Cu + H_2O$$



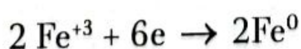
$$Fe_2O_3 + 3H_2 = 2Fe + 3H_2O$$

În aceste reacții substanțele care s-au redus, oxidul de cupru și oxidul de fier, au pierdut oxigen și au trecut în cupru, respectiv în fier metalic.

Tratând reacțiile din punct de vedere electronic, rezultă:

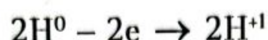


$$Cu^{+2} + 2e \rightarrow Cu^0$$

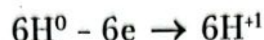


$$2\,Fe^{+3} + 6e \rightarrow 2Fe^0$$

Hidrogenul trece din starea neutră (starea de oxidare 0) în starea de oxidare +1, cedând electronul său cuprului, respectiv fierului:



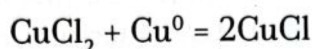
$$2H^0 - 2e \rightarrow 2H^{+1}$$



$$6H^0 - 6e \rightarrow 6H^{+1}$$

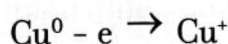
Cuprul și fierul acceptând electroni de la hidrogen, s-au redus.

După cum oxidarea nu înseamnă numai introducerea oxigenului într-o moleculă, tot așa și noțiunea de reducere a fost extinsă și generalizată la toate procesele în care un atom sau ion acceptă electroni, de exemplu, reducerea ionului cupric (Cu^{2+}) cu cupru metalic (Cu^0) la ion cupros (Cu^+):

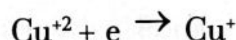


$$CuCl_2 + Cu^0 = 2CuCl$$

sau electronic:



$$Cu^0 - e \rightarrow Cu^+$$

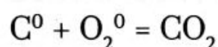


$$Cu^{+2} + e \rightarrow Cu^+$$

Cuprul elementar trece de la starea de oxidare 0 la starea de oxidare +1, iar cuprul din clorura cuprică trece de la starea de oxidare +2 la starea de oxidare +1.

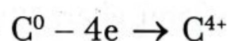
Clorura cuprică trece în clorură cuproasă prin acceptarea unui electron.

Arderea cărbunilor (3) este tot o reacție de oxido-reducere:

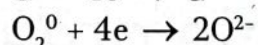


$$C^0 + O_2^0 = CO_2$$

Reacția care poate fi redată electronic astfel:



$$C^0 - 4e \rightarrow C^{4+}$$



$$O_2^0 + 4e \rightarrow 2O^{2-}$$

Pierzând electroni, carbonul s-a oxidat iar oxigenul, primind electroni, s-a redus.

Când un atom cedează electroni, trebuie să existe un altul care să-i accepte. *Orice proces de oxidare este însoțit de un proces de reducere și invers.* Se vorbește astfel de un *proces de oxido - reducere*. Substanțele care în procesul de reacție cedează electroni se numesc *substanțe reducătoare* (reducători), iar cele care acceptă electroni sunt *substanțe oxidante* (oxidanți)[32].

---

[32] Acțiunea reducătoare sau oxidantă a unei substanțe depinde de substanța care se reduce sau care se oxidează. Pentru a caracteriza fiecare metal în ceea ce privește tendința sa de cedare de electroni (de oxidare) s-a alcătuit un tabel numit *seria tensiunilor electrochimice*, în care, pentru fiecare element metalic este notată diferența de potențial măsurată față de un *element normal de hidrogen*. Prezentăm câteva exemple: Mg = – 2,40, Zn= – 0,76, Fe = – 0,44, H_2 = 0,00, Cu = + 0,35, Ag = + 0,81, Au = +1,38. Aceste valori reprezintă o măsură a potențialului de reducere și de oxidare în sistemele respective. Fiecare element cedează electroni elementului de sub el în serie. Cu cât elementul metalic are o valoare negativă a potențialului său mai mare, cu atât acțiunea sa reducătoare este mai mare. Cu cât elementele au potențiale pozitive mai mari, acțiunea lor oxidantă este mai mare.

Capitolul 2

Noțiuni de chimie organică

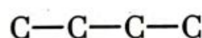
2.1. Obiectul chimiei organice

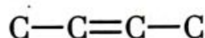
Studierea compușilor organici, compuși care au la bază elementul carbon, face obiectul unei ramuri distincte a chimiei, denumită *chimie organică*, termen utilizat încă de la începutul secolului al XIX-lea.

Substanțele organice se deosebesc fundamental din punct de vedere structural de combinațiile anorganice. Aceste deosebiri fundamentale se datorează caracterului atomului de carbon, atom ce prezintă o neutralitate electrică deosebită. Având patru electroni de valență, atomul de carbon nu are nici însușiri electropozitive, nici electronegative. El formează doar legături covalente, caracterizate printr-o stabilitate ridicată la temperaturi relativ joase, sub 300 °C.

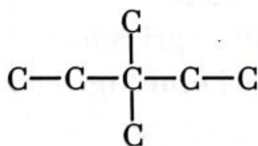
2.2. Structura combinațiilor organice

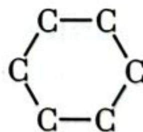
Atomul de carbon este întotdeauna *tetravalent*. Face excepție oxidul de carbon, CO, singura combinație în care carbonul este bivalent. Cele patru valențe sunt egale între ele. Atomii de carbon se pot lega între ei prin una, două sau trei legături, formând *lanțuri* sau *catene drepte, ramificate* sau *ciclice*:





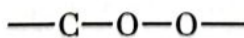


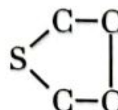




Tipuri de legături între atomii de carbon

Pe lângă atomii de carbon, în catenă mai pot intra și alte elemente, precum sulful, oxigenul, azotul, care se numesc *heteroatomi*:





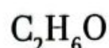
Catene heteroatomice și heterociclice

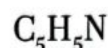
Combinațiile care conțin în molecula lor numai carbon și hidrogen se numesc *hidrocarburi.*

Felul atomilor ce intră într-un compus chimic și numărul lor sunt redate simbolic în următoarele tipuri de formule:

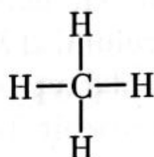
a) formule brute sau empirice:

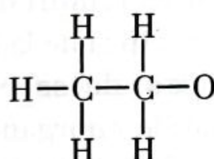

metan

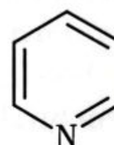

alcool etilic


piridina

b) formule de structură, unde se prezintă modul cum atomii sunt legați în moleculă:


metan

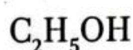

alcool etilic



pridina

c) formulele de structură pot fi prezentate prescurtat în formule raționale:


butan


alcool etilic


butil amina

Tipuri de formule

Substanțele care diferă în compoziția lor prin una sau mai multe grupe $-CH_2$ și se comportă chimic asemănător, se numesc *omologi*. Se pot constitui serii omoloage, ca în exemplele din tabelul 2.

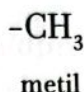
Serii omoloage

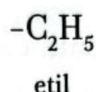
Tabelul 2

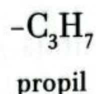
Seria hidrocarburilor saturate omoloage	Seria alcoolilor primari saturați omologi	Seria derivaților clorurați saturați omologi
CH_4	CH_3OH	CH_3Cl
C_2H_6	C_2H_5OH	C_2H_5Cl
C_3H_8	C_3H_7OH	C_3H_7Cl
C_4H_{10}	C_4H_9OH	C_4H_9Cl
$C_nH_{2n}+2$	$C_nH_{2n}+OH$	$C_nH_{2n}Cl$

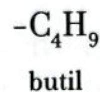
Substanțele aparținând unei serii omoloage au proprietăți analoage.

Ca și în chimia anorganică, grupele de atomi care rămân neschimbate în cursul unei reacții chimice, se numesc radicali. Prezentăm câteva exemple:


metil


etil


propil


butil

Prin introducerea în molecula unei hidrocarburi a unei duble legături sau a unor atomi de oxigen, sulf, azot sau a unor grupări caracteristice, se obțin combinații noi ce au *funcțiuni chimice*. Grupa care dă această funcție se numește *grupă funcțională*.

O combinație organică apare ca fiind formată dintr-un rest hidrocarbonat (notat prescurtat cu R) și o grupă funcțională.

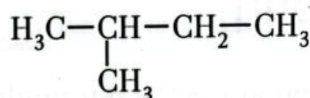
Astfel, derivații halogenați se notează cu R-Cl, R-F, R-Br, R-I; alcoolii R-OH, acizii R-COOH, etc.

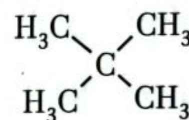
Când grupa funcțională se modifică (restul hidrocarbonat rămânând același), se obțin *derivați funcționali*. De exemplu, de la un acid R-COOH se obține o sare R-COOMe (unde Me reprezintă un metal monovalent sau un radical organic).

Într-o moleculă pot exista mai multe funcțiuni identice, ca de exemplu în glicerină ($CH_2OH{\cdot}CHOH{\cdot}CH_2OH$) sau diferite, ca în cazul aminoacizilor ($NH_2CH_2 \cdot COOH$).

Substanțele care au aceeași compoziție procentuală, aceeași masă moleculară, dar proprietăți chimice deosebite (ca urmare a aranjării diferite a atomilor în moleculă), se numesc substanțe *izomere*. De exemplu, alcoolul etilic C_2H_5OH și eterul metilic $(CH_3)_2O$ au aceeași formulă brută C_2H_6O, dar atomii sunt legați în mod diferit în moleculă.
Prin ramificarea catenei, hidrocarburile pot avea o serie de izomeri numiți *de poziție* sau *de catenă*.


n - pentan

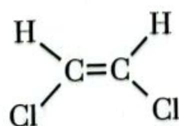

isopentan

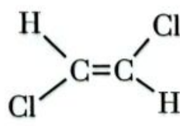

trimetilmetan

Izomeri de catenă

Sunt unele substanțe care deși au aceeași formulă de structură, nu au proprietăți chimice sau fizice identice întru totul, fiind substanțe diferite. Această comportare este determinată de configurația spațială diferită a celor două molecule, în care atomii ocupă locuri diferite în spațiu. Tipul acesta de izomerie se numește *stereoizomerie* sau *izomerie în spațiu* și este de două feluri: *izomerie geometrică* (numită și *izomerie cis-trans*) și *izomerie optică*.

Izomeria cis-trans apare la molecule cu legături duble între atomii de carbon, deoarece în acest caz nu mai este posibilă o rotire liberă a atomilor de carbon ca în cazul legăturii simple. Un exemplu este cel al dicloretenei: izomerul *cis* (Z) are ambii atomi de clor de aceeași parte a legăturii duble, pe când la izomerul *trans* (*E*) ei se găsesc de o parte și de alta a legăturii.

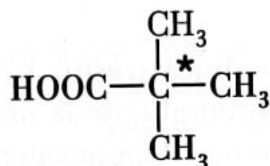

cis-dicloretenă


trans-dicloretenă

Izomerie cis-trans (Z-E)

Izomeria cis-trans este posibilă și la molecule care în locul dublei legături au un ciclu saturat care împiedică și el rotația liberă, întocmai ca dubla legătură. Un exemplu îl constituie hexaclorciclohexanul, care, dintre cele opt posibilități de aranjare în spațiu a atomilor de clor, numai una (izomerul gama) are proprietăți insecticide (Gamexan, Lindan).

Izomeria optică este dată de combinațiile organice care conțin în molecula lor cel puțin un atom de carbon asimetric, adică un atom de carbon legat de alți patru atomi diferiți sau patru grupe de atomi diferite.



Atom de carbon asimetric

Acest aranjament permite existența moleculelor în două configurații deosebite, ce se prezintă ca un corp față de imaginea sa în oglindă. Substanțele care prezintă acest sistem de izomerie se deosebesc prin activitatea optică. Unele rotesc planul luminii polarizate[1] spre dreapta (și sunt *substanțe dextrogire*), iar altele spre stânga *(substanțe levogire)*.

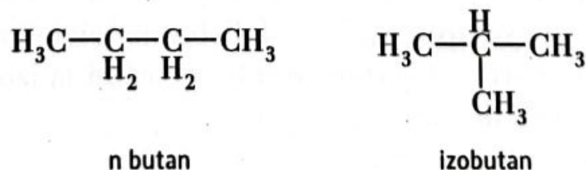
2.3. Hidrocarburi

În capitolul precedent am prezentat modul de construcție al acestor combinații. În cele ce urmează vom face o clasificare a lor, punând accent pe nomenclatură și câteva proprietăți mai importante.

2.3.1. Hidrocarburi saturate aciclice (parafine sau alcani)

Termenii din seria omoloagă a acestor hidrocarburi, au formula generală C_nH_{2n+2}. Primii termeni se numesc metan, etan, propan, butan. Pentru termenii superiori se adaugă sufixul *–an* la numele grecesc al numărului de atomi de carbon din moleculă: C_5H_{12} pentan, C_6H_{14} hexan, C_7H_{16} heptan etc.

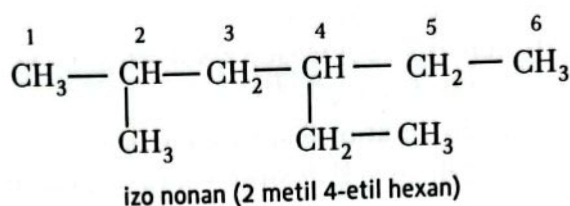
Parafinele cu catenă dreaptă se numesc *normale*, iar cele cu catene ramificate, *izoparafine.*



Hidrocarburi normale și izoparafine

[1] În lumina naturală, vibrația luminoasă (componenta electrică a undei electromagnetice) se propagă egal în toate direcțiile conținute într-un plan perpendicular pe direcția de propagare. Lumina polarizată corespunde unei radiații electromagnetice în care câmpul electric variază oscilatoriu în aceeași direcție în tot lungul fasciculului de lumină și perpendicular pe direcția fasciculului (după G. Mastacan, *Cristale. Minerale. Roci*, Ed. Științifică, București, 1967, p. 123 - 124).

Numele izoparafinelor se formează luând ca bază catena cea mai lungă din moleculă și desemnând locul catenelor laterale prin cifre, ca în formula de mai jos:

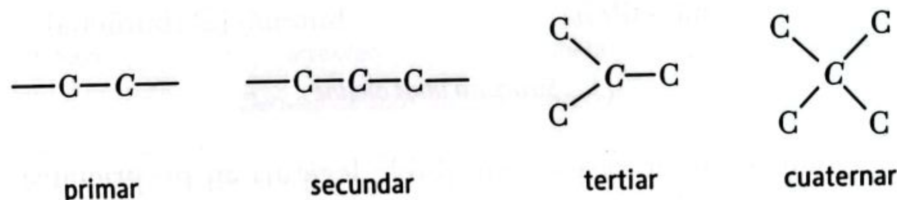


izo nonan (2 metil 4-etil hexan)

Denumirea unei izoparafine

Radicalii monovalenți proveniți de la alcani se numesc *alchili* și se formează adăugând sufixul *-il* în locul sufixului *–an* de la metan, metil $-CH_3$, de la etan, etil $-C_2H_5$, de la propan, propil $-C_3H_7$, etc. Radicalii bivalenți proveniți de la parafine prin pierderea a doi atomi de hidrogen de la doi atomi de carbon învecinați primesc terminația *–enă*, de exemplu: de la propan CH_3-CH_2-CH_3 propenă, CH_3-CH=CH_2 (radicalul =CH_2 se numește *metilen*).

Un atom de carbon legat de un singur atom de carbon se numește *primar*, de doi atomi de carbon, *secundar*, de trei *terțiar*, de patru *cuaternar*.

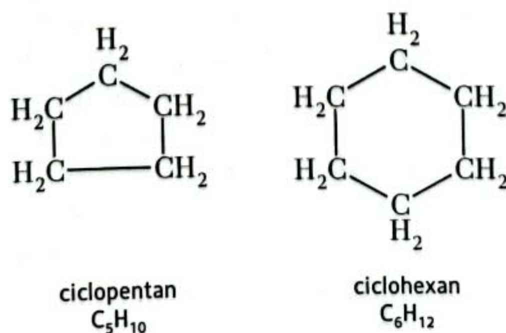


Tipuri de atomi de carbon

Proprietăți fizico-chimice. La temperatura ordinară, primele patru hidrocarburi sunt gazoase, următoarele sunt lichide, iar omologii superiori solizi. Punctele de fierbere cresc cu creșterea masei moleculare. Izoparafinele au puncte de fierbere mai scăzute decât parafinele normale cu același număr de atomi de carbon.

Parafinele sunt insolubile în apă, solubile în eter, compuși halogenați și hidrocarburi din alte clase. Parafinele sunt inerte față de baze și de unii acizi minerali. La încălzire, parafinele sunt stabile până la 300 - 400 °C. Prin dehidrogenare, trec în olefine. Oxidarea la aer se face la temperaturi ridicate. Termenii lichizi din serie se folosesc ca solvenți.

2.3.2. Hidrocarburi saturate ciclice (cicloparafine sau cicloalcani)



Structura unor cicloparafine

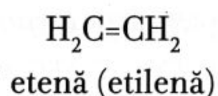
Aceste hidrocarburi au catene saturate, închise sub formă de inel. Termenii acestor serii au formula generală C_nH_{2n}.

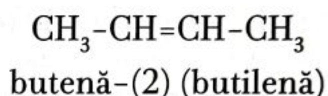
Primii termeni ai seriei (C_3-C_4) sunt gazoşi. Următorii termeni sunt lichizi, iar cei superiori solizi. Termenii lichizi se folosesc ca solvenţi, în special ciclohexanul (p.f. 80,7 °C) şi metil ciclohexanul (p.f. 100,9 °C).

O clasă importantă de produşi naturali sunt *terpenele*; dintre care terebentina este bine cunoscută (vezi capitolul despre balsamuri şi răşini naturale).

2.3.3. Hidrocarburi nesaturate cu dublă legătură (alchene sau olefine)

Aceste hidrocarburi conţin cel puţin doi atomi de carbon legaţi printr-o legătură dublă şi sunt izomere cu cicloparafinele. Numele lor provine de la cel al hidrocarburii saturate corespunzătoare, prin înlocuirea sufixului *–an* cu sufixul *–enă* (sau *–ilenă* şi precizarea locului (poziţiei) legăturii duble.



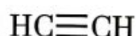


Structura unor olefine

Moleculele substanţelor care conţin duble legături au proprietatea de a se uni între ele şi de a forma polimeri.

2.3.4. Hidrocarburi nesaturate cu triplă legătură

Hidrocarbura cea mai cunoscută din această categorie este acetilena:

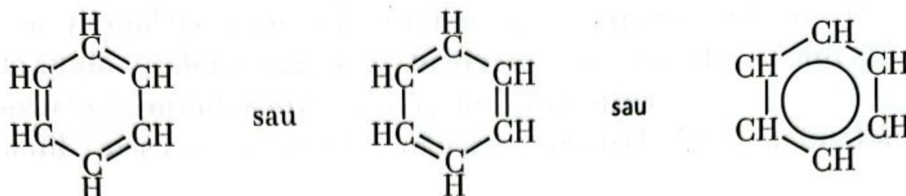


Structura acetilenei

2.3.5. Hidrocarburi aromatice

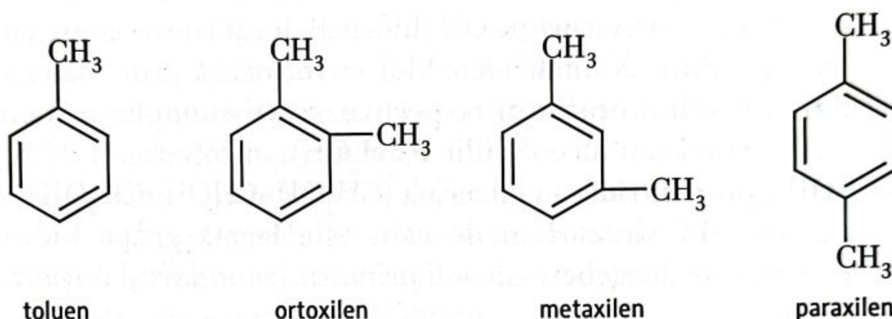
Hidrocarburile aromatice sunt acele hidrocarburi care conţin în molecula lor unul sau mai multe cicluri de şase atomi de carbon uniţi doi câte doi prin duble legături. Aceste hidrocarburi posedă proprietăţi deosebite faţă de alte hidrocarburi cu duble legături. Ele dau mai uşor reacţii de substituţie decât de adiţie, sunt mai rezistente la reacţii de oxidare, posedă un caracter cu totul special, numit *caracter aromatic*. Hidrocarbura cu un singur ciclu este benzenul, C_6H_6.

Electronii ce participă la alcătuirea legăturii sunt uniform distribuiţi între toţi atomii de carbon, formează un orbital comun, astfel că cele şase legături sunt echivalente între ele. Formularea benzenului este redată mai jos:



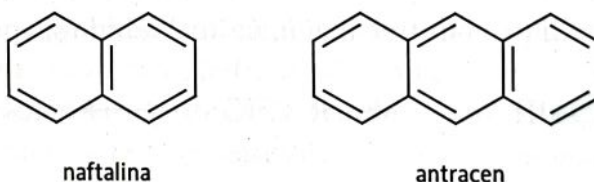
Structura benzenului

Prin substituirea unui hidrogen cu o grupă metil în nucleul benzenic, se obține un derivat monosubstituit, toluenul. Prin introducerea a două grupe metil se obțin trei derivați disubstituiți, izomeri, în pozițiile 1,2 , 1,3 și 1,4, denumiți ortoxilen, metaxilen și paraxilen, produse folosite ca solvenți.



Derivați de substituție ai benzenului

Există și hidrocarburi aromatice cu mai multe cicluri (*polinucleare* sau *policiclice*) cum sunt naftalina și antracenul, materii prime pentru o serie de coloranți de sinteză:



Hidrocarburi aromate policiclice

2.4. Combinații halogenate

Aceste combinații derivă de la hidrocarburi, prin înlocuirea unuia sau mai multor atomi de hidrogen cu halogeni. De exemplu, de la metan rezultă patru derivați:



Derivați clorurați ai metanului

Derivații *di*- și *tri*clorurați ai etanului, respectiv dicloretanul și tricloretanul, sunt folosiți ca solvenți.

Dintre derivații halogenați ciclici amintim hexaclor ciclohexanul (izomerul gama) $C_6H_6Cl_6$ folosit odinioară ca insecticid (gamexan, lindan). Mulți alți derivați clorurați s-au folosit ca substanțe fungicide, dintre care amintim pentaclorfenolul și pentaclorfenolatul de sodiu. Datorită toxicității ridicate, au fost scoși din uz.

2.5. Combinații oxigenate

2.5.1. Alcooli

Alcoolii se formează prin înlocuirea unuia sau mai multor atomi de hidrogen din molecula unei hidrocarburi, cu grupe OH (hidroxil) legată de o catenă saturată a unei parafine sau cicloparafine. Numele alcoolilor se formează prin adăugarea sufixului *ol*, la sfârșitul numelui hidrocarburii respective, ca de exemplu: metanol sau alcool metilic (CH_3OH), etanol sau alcool etilic (C_2H_5OH), ciclohexanol ($C_6H_{10}OH$), glicol (CH_2OH-CH_2OH), propantriol sau glicerina (CH_2OH-CHOH-CH_2OH), etc.

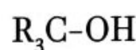
După felul atomului de carbon de care este legată grupa hidroxil (primar, secundar sau terțiar), se deosebesc *alcooli primari*, *secundari* și *terțiari*.



alcool primar



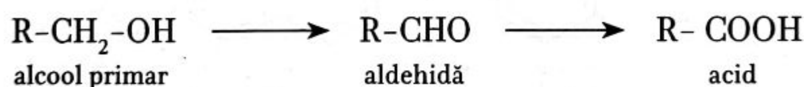
alcool secundar



alcool terțiar

Structura alcoolilor

Prin oxidare, alcoolii primari trec mai întâi în aldehide și apoi în acizi:



Produși de oxidare ai alcoolilor

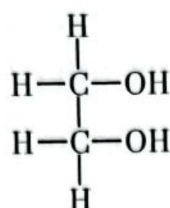
Moleculele alcoolilor sunt asociate între ele prin legături de hidrogen. Alcoolii metilic, etilic și propilic, sunt ușor solubili în apă, solubilitatea celor superiori fiind din ce în ce mai mică pe măsura creșterii masei moleculare (solubilitatea în apă a alcoolului amilic este de 10%). Punctele de fierbere cresc de asemenea pe măsura creșterii masei moleculare. Densitatea lor este mai mică decât a apei.

Având molecule polare, alcoolii, se utilizează mult ca solvenți pentru rășini naturale, ceruri și în procese de curățire de impurități a obiectelor de artă, singuri sau în amestec cu alți solvenți.

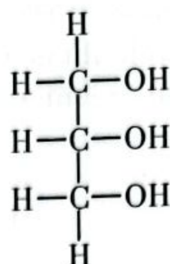
Exemple de alcooli: alcoolul metilic (CH_3OH), etilic (C_2H_5OH), *n* propilic (C_3H_7OH), izopropilic ($CH_3CHOHCH_3$).

Alcoolii care conțin în molecula lor două grupe hidroxil se numesc *glicoli* (de exemplu *etilen glicolul* HO-CH_2-CH_2-OH).

Poliolii (sau alcoolii polivalenți) conțin mai multe grupe OH. Cel mai cunoscut este propan triolul sau *glicerina* (CH_2OH-CHOH-CH_2OH):



etilenglicol



glicerina

Structura unor polioli

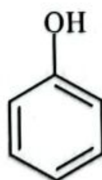
2.5.2. Fenoli

Derivații hidroxilici ai hidrocarburilor aromatice se numesc *fenoli.* Gruparea –OH este legată direct de nucleul aromatic. Datorită proprietății lor antiseptice, se folosesc la tratamente antifungice pentru diferite obiecte de artă. Dintre acestea amintim fenolul, timolul și pentaclorfenolul.

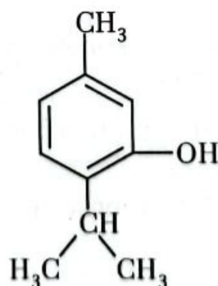
Fenolul este o substanță solidă, cristalizată, solubilă în apă, alcool, benzen, eter, glicerină etc. Este incolor în stare pură, higroscopic. La aer se oxidează ușor, colorându-se în roșu. Are caracter acid (denumirea veche: acid fenic, acid carbolic), este toxic și caustic. Punctul de topire este scăzut (43 °C).

O substanță care s-a folosit mult ca fungicid este *pentaclor-fenolul.* Acesta se prezintă ca o pulbere albă, cristalizată, solubilă în hidrocarburi. Atât aceasta, cât și sarea de sodiu (solubilă în apă), au fost utilizate la tratarea cleiurilor proteice împotriva ciupercilor microscopice (mucegaiuri) și pentru tratarea lemnului (în special pentru distrugerea *buretelui de casă (Merulius lacrimans*). Datorită toxicității sale mari pentru oameni, a fost scoasă din uzul curent.

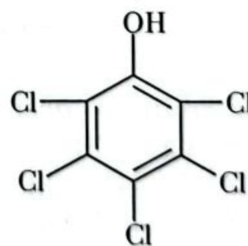
Proprietăți fungicide au și alți derivați fenolici, cum sunt *timolul* (p.t. 52 °C) și *orto-fenil-fenolul.* Metil derivații fenolului, cunoscuți sub numele de *crezoli* ($C_6H_4CH_3OH$, orto, meta și para) au proprietăți bactericide.



fenol



timol



pentaclorfenol

Structura unor fenoli

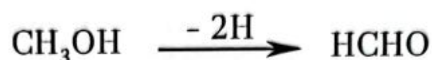
2.5.3. Eteri

Gruparea funcțională caracteristică este formată dintr-un atom de oxigen legat de doi radicali monovalenți. Formula generală este R-O-R.

Exemple: eterul metilic (CH_3-O-CH_{3}), eterul etilic (CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3). Eterii sunt substanţe cu volatilitate ridicată, cu efecte narcotice, puţin solubili în apă, miscibili cu mulţi solvenţi organici. Dizolvă răşini naturale, uleiuri, grăsimi.

2.5.4. Aldehide

Grupa funcţională caracteristică aldehidelor este gruparea –CHO. Cuvântul aldehidă înseamnă alcool dehidrogenat. Aldehidele se obţin prin oxidarea alcoolilor primari. Din alcool metilic se obţine *aldehida formică, formalina* sau *formolul*:



$$CH_3OH \xrightarrow{-2H} HCHO$$

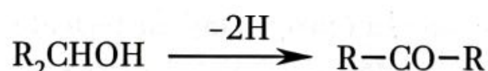
Oxidarea metanolului

Formaldehida este un gaz solubil în apă. Soluțiile comerciale conţin 40% formaldehidă, în cea mai mare parte sub formă de hidrați și de polimeri cu grad mic de polimerizare, hidratați, în echilibru cu monomerul[2]. Pentru prevenirea polimerizării se adaugă, de obicei, puțin alcool metilic. Este o substanță toxică ce trebuie manipulată cu mare atenție.

Datorită toxicității sale mari pentru microorganisme și a spectrului larg de acțiune, formolul se folosește ca dezinfectant general. Dezinfectarea cu formol a picturilor executate cu lianți proteici nu este indicată, deoarece reacționează cu proteinele, pe care le denaturează transformându-le în produse rigide, care se exfoliază[3].

2.5.5. Cetone

Caracteristică cetonelor este gruparea carbonilică C=O, care rezultă prin dehidrogenarea alcoolilor secundari:



$$R_2CHOH \xrightarrow{-2H} R-CO-R$$

Oxidarea alcoolilor secundari la cetone

Ca exemple amintim: *acetona* sau dimetil cetona (CH_3-CO-CH_3) și *metil-etil-cetona* (CH_3-CO-CH_2-CH_3).

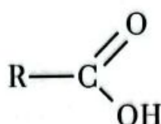
Primii termeni ai seriei omoloage sunt substanțe lichide solubile în apă, volatile, cu vâscozitate mică și penetrante.

2.5.6. Acizi carboxilici

Se caracterizează prin prezența grupării *carboxil, -COOH* legată de un radical.

[2] Pulberea albă care se observă în sticlele de formol este constituită din polimeri.

[3] Tratarea cu formol a picturilor murale rupestre de la Lascaux s-a efectuat cu soluții diluate (1/10 – 1/200 în apă distilată) după ce, în prealabil, s-a constatat că pictura nu conține substanțe organice proteice.



Acizii carboxilici pot fi mono sau policarboxilaţi, saturaţi sau nesaturaţi.

Monoacizii alifatici lineari cu număr par de atomi de carbon, saturaţi sau nesaturaţi, se mai numesc şi *acizi graşi*.

Acizii organici sunt în general acizi slabi. Cel mai cunoscut este *acidul acetic* CH_3COOH. Soluţiile apoase de acid acetic sunt slab disociate, echilibrul fiind deplasat mult spre stânga.



$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^{-} + H_3O^{-}$$

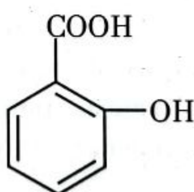
Disocierea acidului acetic

Acidul acetic pur este un lichid incolor, solubil în apă, cu punct de topire 16,6 °C. Conservat la temperaturi sub punctul de topire, se solidifică (*îngheață*), căpătând denumirea de *acid acetic glacial*. Acidul acetic concentrat este caustic, producând arsuri grave. Soluții diluate de acid acetic se folosesc uneori în procese de curățare[4].

Dintre acizii policarboxilici, amintim *acidul oxalic*, un acid dicarboxilic, $(COOH)_2$. Interesantă pentru restauratori este sarea de amoniu $[(NH_4)COO]_2$ (oxalatul de amoniu), folosită pentru fixarea picturilor murale în frescă prin reacția sa cu ionii de calciu și formarea oxalatului de calciu.

Un oxiacid cu utilizări în restaurare este *acidul salicilic*, folosit ca dezinfectant slab.

Dintre acizii grași amintim acizii saturați din grăsimi: acizii palmitic $CH_3(CH_2)_{14}COOH$ și stearic $CH_3(CH_2)_{16}COOH$ (acizi solizi) și acizii nesaturați, oleic (cu o dublă legătură), linolic (cu două duble legături), linolenic și eleostearic (cu trei duble legături). Uleiurile grase care conțin trigliceride ale acizilor nesaturați (cu 1–3 duble legături) sunt semisicative sau sicative. Sicativitatea lor crește cu gradul de nesaturare al uleiului respectiv (v. Partea a II-a, cap. 5.2.7).



acidul salicilic

Sărurile acizilor grași superiori, obţinute prin hidroliza grăsimilor cu alcalii, se numesc *săpunuri*. Săpunurile de sodiu și potasiu sunt solubile în apă și se folosesc ca agenţi de spălare. Sărurile de calciu sunt insolubile în apă și se folosesc ca unsori consistente.

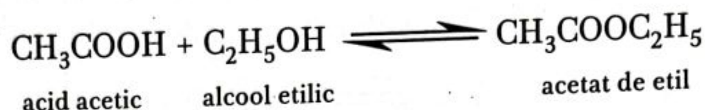
[4] Soluţii diluate de acid acetic sau de oţet sunt folosite de unii restauratori de picturi murale pentru curăţirea eflorescenţelor de carbonat de calciu de pe picturi. Operaţia este foarte riscantă, deoarece acidul acetic poate ataca şi carbonatul de calciu care este liantul pigmenţilor în pictura în frescă, precum şi unii pigmenţi, cum sunt cei pe bază de carbonaţi (ex. albul de var, malachitul, azuritul).

2.5.7. Esteri

Esterii sunt combinații între un acid carboxilic și un alcool:



Din acid acetic și alcool etilic se obține acetatul de etil:



Esterii alcoolilor monohidroxilici inferiori sunt lichide insolubile în apă, miscibile în dizolvanți organici, au un miros plăcut și se folosesc ca solvenți pentru grăsimi, rășini, gudroane, de obicei în amestecuri de solvenți. Dintre ei amintim *acetatul de butil* ($CH_3COOC_4H_9$) și *acetatul de amil* ($CH_3COOC_5H_{11}$).

O importanță deosebită o au esterii glicerinei cu acizii grași, așa numitele grăsimi (v. Partea a II-a, cap. 5.2.7). Esterii intră în compoziția cerurilor naturale.

Unii esteri ai acidului adipic, sebacic și ftalic, se folosesc ca *plastifianți* pentru mase plastice. Esterii metilici și etilici ai unor acizi nesaturați, cum sunt acizii acrilic și metilacrilic, servesc la prepararea unor mase plastice folosite în restaurare (Primal, Paraloid).

2.6. Hidrați de carbon (oze)

Această clasă de combinații organice se caracterizează prin prezența în aceeași moleculă a două funcțiuni: una alcoolică –OH și una cetonică –CO sau aldehidică, -CHO, sunt deci combinații cu funcțiuni mixte.

Denumirea improprie de hidrați de carbon, provine de la faptul că principalii reprezentanți ai clasei, glucoza - $C_6H_{12}O_6$ sau celuloza - $(C_6H_{10}O_5)_n$ au formula generală $C_n(H_2O)_m$, a unor presupuși hidrați ai carbonului.

Din această clasă fac parte o serie de produse naturale ce intră în compoziția a numeroși lianți (amidon, dextrină, miere, gume vegetale), folosiți în diverse tehnici picturale.

Hidrații de carbon se împart în:

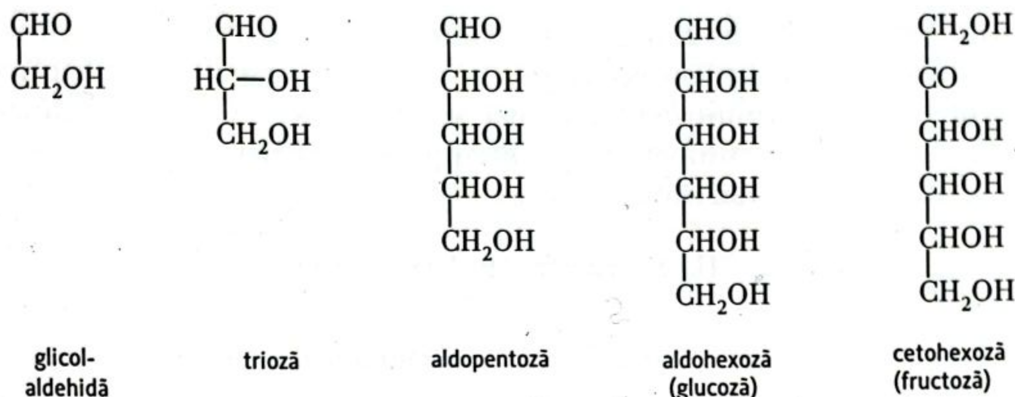
- monozaharide sau oze (glucoza, fructoza, lactoza);
- oligozide ce rezultă din combinarea a două sau mai multe oze și care, la rândul lor, se împart în diholozide (zahărul), triholozide etc;
- poliholozide - au caracter macromolecular (amidonul, dextrina, celuloza).

Monozaharidele (ozele) conțin 2, 3, 4, 5 sau 6 atomi de carbon în moleculă.

Cea mai simplă oză este glicol aldehida, urmează trioze, tetroze, pentoze și cele mai importante, hexozele - glucoza și fructoza.

Ozele conțin atomi de carbon asimetrici, deci apar într-o serie de izomeri optici dextrogiri și levogiri.

Prin unirea unei molecule de glucoză cu una de fructoză, rezultă o dizaharidă (diholozidă), zaharoza sau zahărul.



Structura unor oze

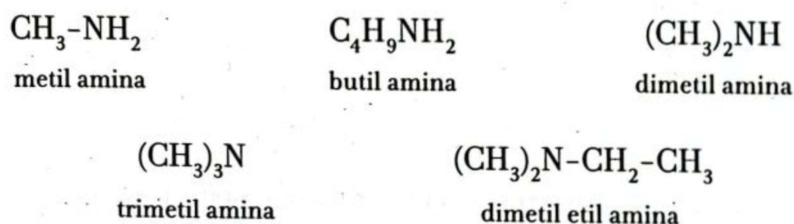
Poliholozidele provin prin unirea mai multor molecule de oze simple. Ele au o structură macromoleculară, cu formula generală $(C_6H_6O_5)_n$. Prin hidroliză cu acizi, poliholozidele sunt scindate în ozele din care au rezultat. Poliholozidele care se dizolvă în apă, dau soluții coloide.

2.7. Combinații cu azot

2.7.1. Amine

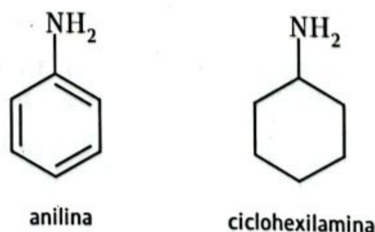
Aminele sunt derivați ai amoniacului în care atomii de hidrogen sunt înlocuiți cu radicali organici.

Se disting amine primare ($R-NH_2$), amine secundare (R_2NH) și amine terțiare (R_3N). Denumirea lor provine de la hidrocarbura de bază, la care se adaugă sufixul amină.



Structura unor amine

Gruparea amino ($-NH_2$), poate fi legată și de un nucleu aromatic, ca în cazul anilinei, $C_6H_5NH_2$, sau de ciclohexan (un ciclu de șase atomi), ca în cazul ciclohexil-aminei ($C_6H_{11}NH_2$).



Structura unor amine aromate și ciclice

Aminele inferioare sunt substanțe gazoase, cele mijlocii lichide, iar cele superioare solide. Termenii inferiori au un miros de amoniac, iar cei mijlocii un miros neplăcut de pește. Termenii inferiori sunt solubili în apă, solubilitatea scăzând pe măsură ce masa moleculară se mărește. Aminele sunt substanțe higroscopice.

Soluțiile apoase de amine au caracter bazic:



$$R\text{-}NH_2 + H_2O \rightleftharpoons [R\text{-}NH_3]^+ + HO^-$$

Aminele aromatice sunt baze mai slabe decât cele alifatice.

Aminele reacționează cu acizii și dau săruri:

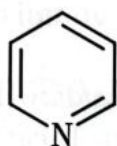


$$A\text{-}H + R\text{-}NH_2 \longrightarrow A^- + [R\text{-}NH_3]^+$$

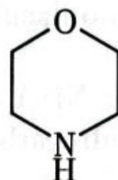
Unele amine se folosesc în procesul de îndepărtare a peliculelor vechi de vopsea de ulei de pe picturi murale în frescă. Dintre acestea cităm *butil amina* $C_4H_9NH_2$ și *ciclohexil amina* $C_6H_{11}NH_2$.

Un interes deosebit îl prezintă și amino-alcoolii, substanțe ce conțin în molecula lor atât grupa amino, cât și grupa alcoolică OH, ca în mono, di și trietanol-amina. *Trietanol-amina* $N(CH_2\text{-}CH_2OH)_3$ se folosește ca emulgator pentru uleiuri și ceruri.

O amină heterociclică aromatică este *piridina*, substanță folosită pentru îndepărtarea peliculelor vechi de ulei, ca și *morfolina*, o amină secundară și totodată un eter heterociclic.



piridina



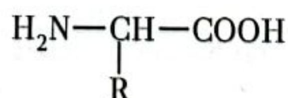
morfolina

Amine heterociclice

Aminele au o acțiune puternic iritantă asupra pielii și mucoaselor (ochi și căi respiratorii). Aminele aromatice sunt cancerigene. Fiind foarte toxice, penetrante și corosive (atacă uleiurile, precum și unii pigmenți și coloranți) nu se recomandă folosirea lor în restaurare.

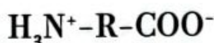
2.7.2. Amino-acizi

Amino-acizii sunt combinații organice care conțin în molecula lor două grupe funcționale: o grupă amino, $-NH_2$ și o grupă carboxil -COOH. Aceste grupe funcționale pot fi legate de un radical alifatic sau de unul aromatic, rezultând astfel *amino-acizi alifatici* sau *aromatici*:



Aminoacizii sunt componente principale ale proteinelor, iar proteinele constituie una din sursele importante de lianți ai culorilor (vor fi discutate în Partea II-a a lucrării).

După poziția ocupată de grupa amino în catenă față de grupa carboxil, amino-acizii alifatici se clasifică în α ß γ amino-acizi[5]. Amino-acizii au atât funcțiuni acide (datorită grupei –COOH), cât și funcțiuni bazice, datorită grupei amino (–NH_2). Cele două grupe se neutralizează reciproc. Au structura unor ioni *bipolari* sau *amfioni*:



$$H_3N^+\text{-R-}COO^-$$

Structura generală a unui amfion

Din această cauză amino-acizii formează săruri atât cu acizii, cât și cu bazele:



$$H_3\overset{+}{N}\text{—R—}COO^- + H^+ \longrightarrow H_3\overset{+}{N}\text{—R—}COOH$$



$$H_3N^+\text{-}COO^- + HO^- \longrightarrow H_2N\text{-R-}COO^- + H_2O$$

Reacțiile aminoacizilor cu acizi și baze

În mediu acid se comportă ca niște baze, iar în mediu bazic ca niște acizi. În soluțiile de amino-acizi grupa carboxil (-COOH) este mai disociată decât grupa bazică (–NH_2), soluțiile lor fiind ușor acide. Soluțiile conțin deci o mică proporție de ioni de H^+, anioni $H_2N\text{-R-}COO^-$ și amfioni în exces mare.

Concentrația ionilor de hidrogen la care disociația acidă este egală cu cea bazică (adică atunci când soluția conține cationi și anioni în proporție egală), se numește *punct izoelectric* (pH_I). Punctul izoelectric este o constantă caracteristică pentru fiecare aminoacid.

Prin condensarea mai multor molecule de aminoacizi și eliminarea de apă, se formează *polipeptidele*. Polipeptidele cu caracter macromolecular (cu greutate moleculară mare, de ordinul 10^3 - 10^4) se numesc *proteine* (v. Partea a II-a, cap. 5.2.10).

2.7.3. Amide

Amidele conțin grupa funcțională –$CONH_2$ și rezultă din reacția dintre un acid carboxilic și o amină sau amoniac:



$$R\text{—}COOH + NH_3 \longrightarrow R\text{—}CONH_2 + H_2O$$

Formarea amidelor

Există amide primare, $R\text{-}CONH_2$, secundare $(R\text{-}CO)_2NH$ și terțiare $(R\text{-}CO)_3N$.

Amidele au un caracter amfoter, slab bazic sau slab acid. Hidrolizează cu acizi sau cu baze transformându-se în acizi carboxilici.

Unele amide se folosesc ca solvenți polari, așa cum este dimetil formamida, $H\text{-}CON(CH_3)_2$ o amidă substituită la azot.

[5] După structura lor chimică sunt șase grupe de a amino-acizi: *amino-acizi monocarboxilici* (glicocol, alanină), *amino-acizi dicarboxilici* (acid glutamic), *hidroxi-amino-acizi* (tirozina, serina), *tioaminoacizi* (cistina, metionina), *diamino-acizi* (lizina), *amino-acizi heterociclici* (prolina, hidroxi-prolina).


GUMA AMONIACI
DEXTRINA
GLUCOZA

Partea a II – a

Materiale pentru pictură și restaurarea picturilor

Capitolul 3

Pigmenți

Pentru realizarea unei picturi se folosesc diferiţi pigmenţi. Efectul lor asupra ochiului rezultă din interacţiunea lor cu lumina.

3.1. Lumina şi culoarea

Ochiul omenesc este impresionat de radiaţiile electromagnetice cuprinse între 380 nm şi 760 nm lungime de undă, cunoscute şi sub denumirea de *radiaţii luminoase*. Acest interval din spectrul electromagnetic corespunde *spectrului vizibil* şi cuprinde practic zona spectrală situată între culorile violet şi roşu, mărginite de radiaţiile ultraviolet (UV) şi infraroşu (IR), invizibile (fig. 22).

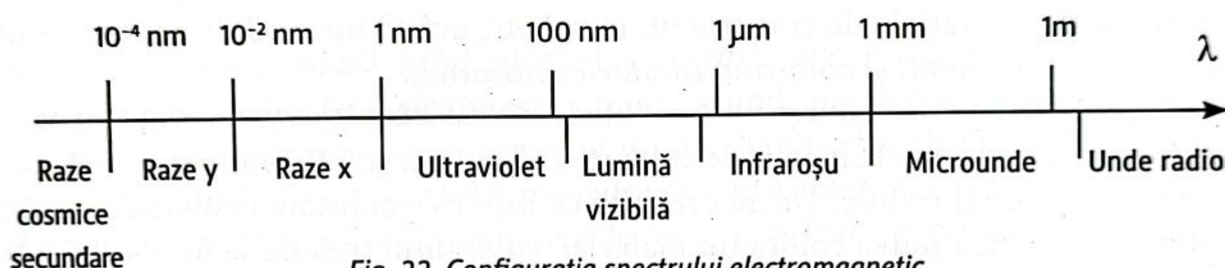


Fig. 22 Configuraţia spectrului electromagnetic

Culoarea pigmenţilor este culoarea pe care ei o reflectă[1]. O suprafaţă albă reflectă toată lumina incidentă, cea neagră o absoarbe. Dacă o suprafaţă absoarbe numai o parte din undele de lumină şi reflectă numai unde de o anumită lungime de undă, de exemplu cea corespunzătoare culorii roşii, atunci suprafaţa va avea culoarea reflectată, adică roşie.

Caracterizarea şi măsurarea culorilor se face pe baza unor sisteme tricromatice sau monocromatice. Sistemul tricromic adoptat de CIE (Comisia Internaţională pentru Iluminare) foloseşte drept culori fundamentale culorile spectrale RVI (roşu, verde, indigo) cărora le corespund radiaţiile monocromatice cu lungimile de undă 700nm (roşu), 546,1nm (verde) şi 435,8nm (indigo). Pentru a evita folosirea în unele cazuri a unor coeficienţi negativi la obţinerea culorilor din cele trei componente s-au calculat trei culori virtuale notate cu XYZ ce constituie valorile fundamentale ale culorilor în sistemul CIE[2].

---

[1] După provenienţa lor, culorile se împart în directe şi indirecte. Culorile directe sunt produse de corpurile cu temperaturi ridicate, iar cele indirecte de corpurile care reflectă lumina primită, ca în cazul pigmenţilor.

[2] Elemente de teoria culorii sunt prezentate pe larg în lucrarea prof. ing. Grindea I. Mişilim, Tehnologia vopsirii şi imprimării textilelor, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1968, p. 109.

Din punct de vedere artistic, culorile au fost studiate de numeroşi cercetători care au elaborat teorii ştiinţifice, ce au culminat prin elaborarea de către fizicianul Alfred Henry Munsel în anul 1913 a unui sistem monocromatic construit pe baza a trei mărimi de natură diferită, trei coordonate variabile ce reflectă însuşirile psihologice ale culorii:

- *nuanţa sau tonul culorii* („hue"), se caracterizează prin lungimea de undă dominantă, cea care dă denumirea culorii (roşu, albastru, verde etc);
- *luminozitatea* („value"), reprezintă raportul între fluxul de lumină reflectat (sau care trece prin corpul considerat) şi fluxul primit; "luminozitatea este singura caracteristică a culorilor acromatice şi permite ordonarea senzaţiilor acromatice într-o serie, iar pentru culorile cromatice permite clasarea lor ca echivalente cu membrii unei serii acromatice"[3];
- *saturaţia* („chroma") sau puritatea culorii este determinată de raportul cantităţilor de culoare spectrală (pură) şi de culoare albă.

Determinarea caracteristicilor culorilor se face cu spectrofotometre sau foto-colorimetre, obţinându-se datele necesare reproducerii culorilor respective, prin metode tricromatice în cele trei domenii ale spectrului[4].

În natură, materialele au diferite culori. Unele sunt de natură organică, vegetală cum sunt florile, altele de natură anorganică, cum sunt mineralele. Structura lor chimică este cu totul diferită. Cele care se folosesc pentru colorarea unor materiale, ca textile, lemn, hârtie, materiale de construcţii, metal etc, având un mod de acţionare diferit, se împart în *pigmenţi şi coloranţi (materii colorante).*

Coloranţii sunt acele materiale colorate capabile să coloreze alte materiale pe care se *fixează* în mod trainic. De aici rezultă că nu orice substanţă colorată poate fi un colorant. Pentru a putea colora un material, colorantul trebuie să fie *solubil* într-un dizolvant pentru a putea pătrunde în suport şi să posede o anumită structură chimică pentru a se putea *fixa* de acesta.

Pigmenţii sunt substanţe colorate de natură anorganică sau organică (naturale, artificiale sau de sinteză), *insolubile* în mediu în care sunt suspendaţi şi capabili să coloreze *prin acoperire* diverse materiale. Spre deosebire de coloranţi, pigmenţii nu pătrund în interiorul corpurilor pe care sunt aplicaţi şi formează numai un strat (peliculă) pe suprafaţa acestora.

[3] După prof. ing. Grindea I. Mişilim, op. cit., p. 119.

[4] Fabricile germane stabilesc specificaţii ale pigmenţilor prin valori comparative determinate vizual pe baza cartelei de culori standardizate (pentru lianţi apoşi şi lumină de zi, temperatura de culoare 6000 °C), conform DIN 6164. Rezultatele obţinute sunt date sub forma unui cod de culoare numeric format din trei cifre. De exemplu, galbenul de cadmiu deschis este notat cu 1,8 : 6,8 : 1, cel închis cu 3,5 : 7 : 0,6, iar cel de culoarea lămâii cu 1 : 6 : 0,6.

3.2. Denumirea pigmenţilor

Pentru denumirea pigmenţilor s-au folosit în decursul timpului mai multe criterii nereuşindu-se până astăzi să se ajungă la o terminologie unanim acceptată, cu toate încercările de standardizare efectuate pe plan internaţional.

După unul din criteriile existente se specifică localitatea de provenienţă: *pământ de Verona*, *galben de Neapole*, *pământ de Siena*, *albastru de Berlin*, *galben indian* etc. Mulţi din aceşti pigmenţi nu mai provin astăzi din acele localităţi.

Unii pigmenţi au denumiri complet lipsite de logică, cum sunt *galben ultramarin* pentru cromatul de bariu sau *verde cinabru* pentru un amestec de galben de crom şi albastru de Prusia.

Trebuie însă semnalat faptul că pe multe tuburi de culori se inscripţionează tonul de culoare corespunzător unui pigment bine caracterizat: galben de cadmiu, violet de mangan, albastru de cobalt etc, fără a se indica şi compoziţia chimică a pigmentului.

De multe ori aceste culori sunt realizate cu produse organice de sinteză care imită culoarea, dar bineînţeles cu proprietăţi diferite faţă de culoarea originală. Nu întotdeauna acest lucru este specificat pe ambalaj.

3.3. Proprietăţi generale ale pigmenţilor

Senzaţia optică produsă când priveşti o pictură este rezultanta contribuţiilor tuturor componentelor ce o alcătuiesc: suport, grund, pigmenţi, lianţi, verniuri. O contribuţie importantă revine însă pigmenţilor. Dacă în preistorie ei se rezumau doar la câteva pământuri colorate, astăzi numărul şi calitatea acestora a crescut foarte mult.

Rolul pigmenţilor este dublu: pe de o parte dau culoare şi opacitate vopselelor, proprietate pe care se bazează folosirea lor în pictura artistică, iar pe de altă parte măresc durabilitatea materialelor prin stratul de acoperire în care sunt integraţi, proprietate de interes mai larg, industrial.

Pigmenţii se caracterizează printr-o serie de proprietăţi, ca: putere de acoperire, putere de colorare, indice de absorbţie de ulei, rezistenţă la lumină, dispersabilitatea în lianţi, miscibilitate.

3.3.1. Transparenţa, opacitatea. Puterea de acoperire

Corpurile se comportă faţă de lumină în mod diferit. Unele nu pot fi străbătute de razele de lumină. Aceste corpuri se numesc *opace*. Altele, posedă o constituţie intimă a materiei componente, care permit razelor de lumină să le traverseze. Sunt aşa numitele corpuri *transparente*, ca apa, sticla, cuarţul etc. Această transparenţă poate fi selectivă, adică în funcţie de structura lor, unele corpuri permit să treacă numai anumite raze de lumină, de o anumită lungime de undă, celelalte fiind absorbite. În acest caz, corpurile transparente apar colorate în culoarea radiaţiei care trece prin ele. Ca exemple pot fi date soluţiile de coloranţi, sticlele colorate, vitraliile, etc.

Dacă un solid transparent este pulverizat (de exemplu o sticlă) şi peste pulberea rezultată se adaugă un lichid cu acelaşi indice de refracţie (benzen, balsam de

Canada), nu va avea loc nici o deviere a razelor de lumină. Lumina va trece prin amestecul sticlă - balsam ca și când raza a trecut printr-un singur corp care apare incolor sau colorat, după natura razelor transmise, sticla pulverizată neobservându-se în amestec. La fel, gheața în apă este greu vizibilă. Dacă în loc de balsam de Canada punem apă, cioburile de sticlă se vor observa în amestec datorită faptului că apa are un indice de refracție diferit de cel al sticlei. Cu cât această diferență între indicii de refracție a celor două corpuri este mai mare, cu atât opacitatea va fi mai intensă.

Același fenomen are loc și pe o pictură. Diferiții pigmenți dispersați în liant, de exemplu în ulei de in, vor apărea mai mult sau mai puțin opaci, vor face suprafața respectivă mai mult sau mai puțin invizibilă, după mărimea diferenței între indicii de refracție ai pigmentului și liantului respectiv.

Cu alte cuvinte, puterea de acoperire caracterizează capacitatea pigmenților de a face invizibilă culoarea suprafeței pe care sunt aplicați în strat mai subțire sau mai gros.

Să considerăm o suprafață acoperită cu o peliculă transparentă (fig. 23).

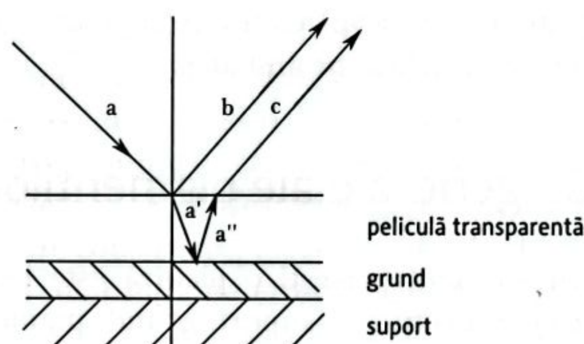


Fig. 23 Deviația razelor de lumină într-o peliculă transparentă

O parte din raza de lumină incidentă (a) se va reflecta la suprafața peliculei (b), în timp ce altă parte suferă o refracție (a') prin pelicula transparentă și o reflexie la suprafața grundului, în culoarea acestuia (a"). În final raza se refractă din nou la suprafața peliculei (c). Dacă pelicula conține pigmenți, aceștia vor dispersa lumina, o mare parte din ea fiind pierdută pentru observator (fig. 24), astfel încât acesta nu mai vede culoarea grundului, ci numai a pigmenților.

Deviația razelor de lumină (c) va fi cu atât mai mare, cu cât diferența între indicii de refracție ai pigmentului și ai substanței peliculogene este mai mare, respectiv cu cât opacitatea pigmenților este mai mare. Cantitatea de lumină transmisă către observator depinde de grosimea peliculei și de culoarea fondului. Un fond alb va reflecta mai multă lumină decât un fond negru, pictura va fi mai luminoasă.

Puterea de acoperire a pigmenților se exprimă prin cantitatea de pigment în grame, necesară pentru acoperirea unei suprafețe de 1 m^2. Diferiții pigmenți au o putere de acoperire mai mare sau mai mică.

Când indicele de refracție al pigmentului este mai mic decât al mediului de dispersie, culoarea obținută este turbulentă[5]. Când indicele de refracție al pigmentului și al mediului de dispersie sunt egali, culoarea apare transparentă.

---

[5] Acest efect se obține în tehnică prin procedeul de turbidizare gazoasă, procedeu ce constă în introducerea de bule foarte fine de aer într-un mediu de dispersie format de obicei din sticlă transparentă.

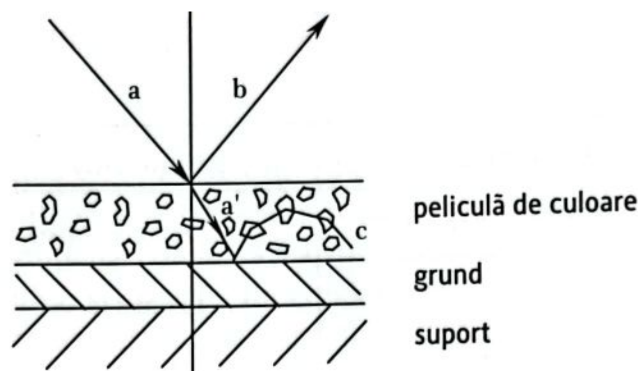


Fig. 24 Deviația razelor de lumină într-o peliculă de culoare

Același pigment poate să aibă putere de acoperire mai bună într-un liant decât în altul. De exemplu albastrul ultramarin cu indicele de refracție 1,5 va acoperi mai bine o suprafață dacă este dispersat în mediu apos (apa are indicele de refracție 1,33), decât în ulei de in (cu indicele de refracție 1,48).

Puterea de acoperire este influențată și de gradul de dispersie al pigmentului. Aceasta crește odată cu gradul de dispersie, până când diametrul particulei de pigment atinge mărimea lungimii de undă a luminii reflectate, când scade brusc. Când diametrul particulei de pigment scade la jumătate din lungimea de undă a luminii reflectate, pigmentul devine transparent. Astfel, un pigment roșu (a cărui lungime de undă a luminii reflectate este cuprinsă între 630 - 790 nm) devine transparent când diametrul particulei atinge 400 nm.

Mărimea particulei de pigment influențează și structura fizică a stratului de vopsea. Dacă particulele sunt de dimensiuni mari, se micșorează luciul vopselei și coeziunea acesteia. Dimensiunile mici ale particulei de pigment nu influențează proprietățile mecanice ale vopselei.

În cazul unei picturi în ulei, puterea de acoperire scade prin îmbătrânirea uleiului, deoarece indicele de refracție al uleiului îmbătrânit crește de la 1,48 la 1,57, apropiindu-se astfel de indicii de refracție ai mai multor pigmenți (vezi tabelul cu indicii de refracție ai pigmenților).

Puterea de acoperire este notată de unii fabricanți pe tuburile de culori prin mici pătrate înnegrite total (pentru culori opace), lăsate albe (pentru culori transparente) sau înnegrite pe jumătate (pentru culori semiopace).

În tabelul 3 sunt redați indicii de refracție ai unor pigmenți.

3.3.2. Puterea de colorare

Puterea de colorare a pigmenților este diferită. Un pigment cu o putere de colorare mare este necesar într-o cantitate mai redusă pentru atingerea culorii dorite. Din această cauză s-a definit puterea de colorare a pigmenților drept capacitatea lor de a-și combina culoarea cu un pigment alb în condiții bine stabilite.

Puterea de colorare este influențată de repartiția granulometrică a pigmenților, mărimea particulelor, forma cristalină, natura pigmenților, modul de prelucrare. Prepararea culorilor prin frecarea pigmenților trebuie să țină seama de caracteristicile pigmenților respectivi.

Indicii de refracție ai unor pigmenți [6]

Tabelul 3

Pigmentul	Indici de refracție	Pigmentul	Indici de refracție
alb de titan	2,5 – 2,6 (2,72)	oxid roşu de fier	2,759 – 3,22
alb de plumb	1,94 – 2,09	cinabru	2,819 – 3,14
alb de zinc	2,00	roşu de cadmiu	2,64 – 2,77
azurit	1,73 – 1838	miniu de plumb	2,46
albastru de cobalt	1,76 (1,55)	umbră naturală	1,87 – 2,17
albastru egiptean	1,60 – 1,63	umbră arsă	2,2 – 2,3
albastru de Berlin	1,56	verde oxid de crom	2,5
albastru smalț	1,55 (1,49, 1,52)	verde de crom	2,4
ultramarin	1,50	verde smaragd	1,82
albastru ceruleum	1,8	glauconit	1,53 – 1,66
ocru	2,05 – 2,31	verde malachit	1,655 - 1.909
siena naturală	1,87 – 2,17	litargă	2,51 – 2,71
oxid de fier hidratat	2,0 – 2,4	auripigment	2,4 – 3,02
galben de cadmiu	2,35 - 2,48	galben de crom	2,31 (2,45)
galben de Neapole	2,01 – 2,28		

Se cunoaşte faptul că, de exemplu, cinabrul își mărește intensitatea coloristică prin frecare accentuată. Nu același lucru se întâmplă cu pigmentul albastru smalț, care prin frecare accentuată își micșorează mult intensitatea coloristică. Frecarea pigmenților trebuie să se facă de așa manieră încât dimensiunea particulelor rezultate să se încadreze în limite optime, pentru a obține atât intensitatea coloristică, cât și puterea de colorare maximă. Și în cazul pigmenților se poate vorbi de o granulometrie optimă pentru fiecare scop. Pentru obținerea unui luciu puternic se preferă particule fine, uniforme. Pentru culori mate, pigmenții trebuie să conțină o proporție mai mare de particule de dimensiuni relativ mai mari. Forma și structura suprafeței particulelor influențează unele proprietăți fizico-mecanice ale pigmenților, una din ele fiind absorbția diferită de ulei.

---

[6] Pentru cristalele anizotrope ale căror indici de refracție variază în funcție de cele trei direcții cristalografice, se dau valorile minime și maxime. În cazul în care pentru același pigment s-au găsit în literatură mai multe valori ale indicilor de refracție, acestea au fost prezentate în paranteză.

3.3.3. Indicele de absorbție de ulei

Indicele de absorbție de ulei a pigmenților permite să se aprecieze cantitatea optimă de liant necesară obținerii unor pelicule cu rezistențe mecanice maxime. Cantitatea optimă de ulei este aceea care umple spațiile libere dintre particulele de pigment. Uleiul influențează conservarea stratului de culoare. Îmbătrânirea lui duce la îngălbenirea peliculei, la apariția de cracluri. Din această cauză nu se recomandă folosirea unei cantități de ulei mai mare decât cea strict necesară. Indicele de absorbție de ulei reprezintă cantitatea minimă de ulei exprimată în grame[7], necesară pentru umectarea a 100 grame de pigment în condiții specifice.

Indicele de absorbție de ulei al unui pigment depinde de suprafața specifică, de greutatea specifică, de forma cristalină și de repartiția granulometrică a particulelor pigmentului.

Indicii de absorbție de ulei ai unor pigmenți
(mililitri ulei pentru 100 grame pigment)

Tabelul 4

Pigmentul	Densitatea (g/cm^3)	Indici de absorbție
albastru de cobalt	4,0 - 4,4	18 - 26
albastru Prusia	1,82 - 2,0	35 - 55
albastru ultramarin	2,34	28 - 40
oxid verde de crom	5,0 - 5,2	10 - 16
oxid verde hidratat de crom	3,71	10 - 16
miniu de plumb	8,9 - 9,0	5 - 8
negru de fum	1,8	90 - 150
oxid roșu de fier	4,6 - 5,1	15 - 40
oxid galben de fier	4,0 - 4,4	30 - 65
oxid de zinc	5,65	10 - 20

[7] În unele tabele, indicii sunt exprimați în ml ulei pentru 100 g pigment, așa cum sunt redați în tabelul 4 (După Orban N., Pigmenți Anorganici, EdituraTehnică, București, 1971, p. 20).

Din tabelul 4 se observă că pigmenții pe bază de plumb sau crom cu densitate mai mare necesită o cantitate mai mică de ulei pentru umectatea lor, în comparație cu negru de fum, pigment ușor ce necesită cantități de ulei mai mari[8].

3.3.4. Rezistența la lumină

Sub influența luminii și în special a radiației ultraviolete, unii pigmenți suferă modificări de culoare. Această proprietate se întâlnește în special la pigmenții organici care suferă procese de oxidare și scindare a moleculei. Indigoul, garanța și mulți alți pigmenți organici naturali, artificiali sau sintetici își modifică culoarea inițială.

Modificări de culoare sub influența luminii suferă și unii pigmenți minerali, cazul cinabrului fiind bine cunoscut. C. Cennini și Dionisie din Furna vorbesc în cărțile lor de pictură despre înnegrirea cinabrului, recomandând totodată folosirea lui doar în pictura interioară[9].

Acțiunea luminii asupra pigmenților depinde de mai mulți factori, din care cităm:
- lungimea de undă a radiației luminoase (radiațiile cu lungime de undă mică sunt mai active);
- calitatea pigmentului (impuritățile au o influență negativă);
- forma de cristalizare;
- gradul de dispersie;
- natura liantului și cantitatea acestuia;
- prezența substanțelor cu acțiune stabilizatoare.

Fabricile producătoare de culori inscripționează rezistența la lumină a pigmenților în mod uzual cu steluțe:

+ + +	rezistență maximă
+ +	rezistență foarte bună
+	rezistență bună
0	rezistență redusă

---

[8] În tehnologia fabricării vopselelor intervine o noțiune strâns legată de coeficientul de absorbție de ulei, e cea a concentrației volumetrice a pigmentului (CVP). Aceasta reprezintă raportul între constituenții solizi din vopsea (pigmenți și materiale de umplutură = Vp) și volumul materialului uscat al vopselei, reprezentat de Vp și de constituenții nevolatili din liant (liant, plastifianți, rășini, = Vi) x 100

$$\% \text{ CVP} = \frac{Vp}{Vp + Vi} \times 100$$

Fiecare material peliculogen se caracterizează printr-o anumită valoare limită a CVP. Astfel pentru grunduri CVP este cuprins între 52 - 72, pentru vopsele între 44 - 52, pentru vopsele lucioase între 33 - 44 și pentru emailuri între 20 - 33. La concentrația critică volumetrică a pigmentului (CCVP) determinată experimental și corespunzătoare punctului de inflexiune a variației unor proprietăți mecanice ale peliculei (luciu, permeabilitate, rezistență la coroziune etc), pelicula suferă salturi calitative importante, liantul ocupând volumul liber dintre materialele pulverulente considerate în contact în peliculă. Se realizează astfel o înfășurare cât mai compactă a particulelor de pigment. Fiecare pigment se caracterizează și printr-o valoare specifică a CCVP. Când cantitaea de pigment crește peste valoarea CCVP, crește matitatea și opacitatea culorii ca urmare a creșterii indicelui de refracție, deoarece spațiul liber dintre particulele de pigment va fi ocupat în lipsa liantului, de aer (cu indice de refracție 1) - v. Partea a II-a, capitolul 5.2.3.

[9] v. fenomenul de polimorfism (Partea I, cap. 1.6.1.1)

Culorile în ulei pentru artiști sunt notate în catalogul Casei Winsor & Newton astfel:

A A culori cu rezistență maximă
A culori durabile
B culori cu durabilitate moderată
C culori nerezistente

Standardul german DIN 53952 face o clasificare în opt trepte, astfel:

8 = rezistență excelentă la lumină
7 = rezistență deosebit de bună
6 = rezistență foarte bună
5 = rezistență bună
4 = rezistență destul de bună
3 = rezistență moderată
2 = rezistență redusă
1 = rezistență foarte redusă

Pigmenții dispersați în lianți apoși sunt mai sensibili la lumină decât cei în ulei.

Printre culorile foarte rezistente la lumină se numără cele din pigmenți anorganici, dintre care cităm: roșul venețian, roșul indian, marsurile, albastrul de cobalt, albastrul ceruleum, azuritul, pământul verde, malachitul, oxidul verde de crom, ocrurile, sienele, umbrele, albul de zinc și albul de titan.

Pigmenții obținuți prin depunerea pe suporturi minerale a unor coloranți organici, aparținând multor clase de compuși, nu au fost suficient cercetați de producătorii de culori, mulți dintre ei nefiind corespunzători în ceea ce privește rezistența la lumină.

Culorile pentru pictura artistică trebuie să îndeplinească condiții de calitate net superioare în comparație cu cele de folosință comună.

Trebuie precizat că nu toate alterările observate asupra unor pigmenți se datorează lipsei de rezistență la lumină – în special în pictura murală, mai expusă – alți factori acționând asupra pigmenților, în special poluarea cu dioxid de sulf, hidrogen sulfurat, dioxid de carbon, ozonul și umiditatea.

S-a observat că fragmente de picturi murale scoase din săpături arheologice devin albicioase în contact cu aerul, culorile pălesc, fenomen explicat adeseori prin lipsa de rezistență la lumină a culorilor originale. Voalul albicios ce se formează pe aceste fragmente și care acoperă culorile originale, este format de sărurile din pământ pătrunse în fragmente. Acestea în procesul de evaporare al apei migrează către suprafață și în contact cu aerul devin vizibile, mascând astfel culoarea originală. Nu este vorba de un proces de decolorare, ci de estomparea culorii originale cu săruri.

3.3.5. Dispersabilitatea pigmenților în lianți

Prepararea culorilor prin dispersarea pigmenților în lianți este condiționată de umectarea acestora de liantul respectiv. Capacitatea de umectare depinde de natura liantului, a pigmentului, de mărimea particulelor de pigment, de procesul de dispersare.

Pentru favorizarea dispersării pigmenților în lianți se utilizează diferiți agenți de dispersare care au rolul de a micșora tensiunea superficială a liantului și a obține o micșorare a unghiului de etalare a acestuia. Cei mai folosiți sunt acizii grași sulfonați

și alcoolul etilic.

Pigmenți ca negru de fum sau unele sortimente de ultramarin, se dispersează cu mai multă ușurință în apă prin adăugarea alcoolului etilic.

3.3.6. Miscibilitatea

Pigmenții au greutăți specifice diferite, foarte mici (negrul de fum) sau foarte mari (pigmenții de plumb sau de mercur).

Fenomene dezagreabile pot să apară între pigmenți compatibili dar cu greutăți specifice diferite. Există tendința de separare a acestora. Astfel, amestecând un pigment ușor (cum este negrul de fum), cu un pigment greu (ca miniul de plumb sau cinabrul) într-un mediu lichid, se vor produce separări, pigmentul ușor ridicându-se la suprafață iar cel greu lăsându-se la partea inferioară.

3.3.7. Toxicitatea

Prepararea culorilor folosind pigmenți în pulbere poate produce uneori efecte neplăcute asupra organismului datorită toxicității acestora prin inhalarea prafului de către operator.

Pigmenții pe bază de plumb, cupru, arsen sunt foarte nocivi și prepararea culorilor respective se face cu mare precauție. Ambalajele acestor pigmenți trebuie să poarte semnul caracteristic produselor toxice ca și ambalajele culorilor gata preparate din pigmenți cu toxicitate ridicată.

Astăzi pigmenți din categoria celor amintiți mai sus, mult folosiți în secolele trecute (albul de plumb, verdele de Paris, verdele Schweifurt și alții), sunt scoși din uz, în ciuda unor proprietăți remarcabile a unora din ei, cum este albul de plumb, pigment cu o mare putere de acoperire.

3.4. Acțiunea unor agenți chimici de mediu asupra pigmenților

Concomitent cu acțiunile considerate normale ale oxigenului și dioxidului de carbon din aer, un rol activ în alterările produse asupra operelor de artă revine gazelor poluante: dioxidul de sulf, hidrogenul sulfurat, ozonul. Având în vedere sursele de poluare cu aceste gaze, pare evident că cele mai expuse sunt picturile murale exterioare.

Datorită caracterului acid al dioxidului de sulf, pigmenții sensibili la mediul acid sunt cei mai afectați: carbonații (azuritul, malachitul, albul de plumb, albul de var și carbonatul de calciu din intonaco) și sulfurile (lapis lazuli, ultramarinul, galbenul de cadmiu, vermionul).

Tehnicile în lianți apoși (fresca, tempera, acuarela) sunt mai vulnerabile.

Datorită hidrogenului sulfurat sunt afectați pigmenții pe bază de cupru și plumb. Alterările ceruzei sunt cele mai frecvent întâlnite.

Rezultat din descompunerile materiei organice sau provenit din materiale ce conțin sulf (de exemplu cauciucul vulcanizat), prezența hidrogenului sulfurat se face simțită și pe lucrări de interior, acumularea lui an de an ducând la o închidere a culorii din ce în ce mai accentuată.

În ceea ce privește pigmenții organici, aceștia sunt mai sensibili la agenți poluanți.

O reactivitate deosebită o exercită asupra lor *ozonul*, care le accelerează oxidarea și decolorarea. Acțiunea sa este mai rapidă decât a oxigenului din aer. Ozonul apare în atmosfera muzeelor care sunt prevăzute cu sisteme de purificare electrostatică a aerului, precum și în gazele de eșapament.

Dioxidul de carbon din aer poate exercita alterarea unor pigmenți cum sunt galbenul de cadmiu (se transformă în carbonat de cadmiu de culoare albă) și albul de zinc (are tendința de a se carbonata prin conservare îndelungată sub formă de pulbere, micșorându-și puterea de acoperire).

Toate alterările chimice sunt favorizate de prezența umidității.

3.5. Interacțiunea pigmenților între ei

Din practică s-a observat că unii pigmenți din categoria sulfurilor ca ultramarinul, galbenul de cadmiu, vermionul, nu pot fi amestecați cu pigmenți pe bază de plumb (alb de plumb, miniu) sau de cupru (pigmenți verzi și albaștri), deoarece se înnegresc prin formarea sulfurilor respective. Acest defect se observă doar la pigmenții artificiali, impuri, care mai conțin sulfuri libere. Acestea reacționează cu pigmenții pe bază de cupru sau de plumb în special în lianți dispersați în apă. Pigmenții naturali (de exemplu roșul cinabru sau albastrul lapis lazuli) nu produc aceste alterări indiferent de liantul în care au fost folosiți.

3.6. Interacțiunea pigmenților cu lianții

Pigmenții pot interveni în uscarea uleiului și în formarea peliculelor respective, prin accelerarea sau frânarea acestui proces. Astfel pigmenții ce conțin *plumb* (alb de plumb, miniu de plumb), *mangan* (umbra) sau *cobalt* (albastrul de cobalt, albastrul smalț) produc un efect sicativant asupra uleiului (grăbesc procesul de uscare a acestuia). Alți pigmenți, ca negru de fum, albul de zinc, pigmenții organici, reacționează în mod invers, încetinind procesul de uscare.

Unii pigmenți ca albul de plumb și albul de zinc, saponifică parțial uleiul de in cu formarea săpunurilor de plumb, respectiv de zinc, cu aspect omogen, compact, neporos, translucid, având drept urmare micșorarea puterii de acoperire a acestor pigmenți.

3.7. Interacțiunea lianților cu pigmenții

Unii lianți pot acționa chimic asupra unor pigmenți, în funcție de natura acestora.

Astfel, *alcalinitatea varului* nu permite folosirea unor pigmenți în frescă. Dintre pigmenții *nerezistenți* la var citâm: albastrul de Prusia, verdele de crom, albul de plumb, auripigmentul, pigmenții verzi și albaștri artificiali, pe bază de cupru și alții.

Rezistența la alcali este specifică pigmenților folosiți pentru pictura în frescă.

Aciditatea emulsiilor de ou, datorită oțetului adăugat drept conservant nu este suportată de pigmenții pe bază de sulfuri, ca ultramarinul (poate să-și modifice ușor

nuanța), sau de pigmenții pe bază de carbonați (azuritul, malachitul, albul de plumb, albul de var).

În practică, s-a observat că o concentrație mică de oțet în prezența uleiului, face imperceptibilă acțiunea distructivă a oțetului asupra pigmenților.

Descompunerea hidrolitică a uleiului și râncezirea lui duce la creșterea acidității, cu efecte de decolorare asupra unor pigmenți[10]. De aceea are loc decolorarea roșului (miniu) de plumb și a galbenului de plumb. Atât oleatul de plumb cât și glicerinatul de plumb formate, sunt de culoare albă. Decolorarea albastrului smalț în ulei este cauzată foarte probabil tot de creșterea acidității uleiului.

Tot datorită acidității uleiului diferitele sorturi de galben de crom (cromat de plumb) se înverzesc ca urmare a reducerii ionului CrO_4^{2-} (galben) la Cr^{3+} (verde).

Uleiurile ieftine, nerafinate suficient, folosite în pictura artistică pot conduce la asemenea accidente.

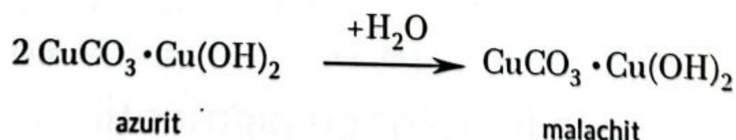
Aciditatea rășinilor naturale din verniuri sau a celor introduse uneori în uleiuri poate afecta unii pigmenți pe bază de cupru, pe care îi dizolvă cu formarea rezinatului de cupru de culoare verde ce difuzează în masa de liant sau de verni.

Îmbătrânirea unor pelicule de ulei sau de verni din rășini naturale, manifestate printre altele și prin îngălbenire, modifică culorile originale datorită unui fenomen fizic de suprapuneri de culori. De exemplu, prin suprapunerea unui verni îngălbenit peste o culoare albastră va rezulta o culoare verde. Culoarea albastră originală va apare numai după înlăturarea verniului îngălbenit.

Un rol important în interacțiunea liant - pigment îl are puritatea pigmenților sintetici. Liantul uleios sau apos poate dizolva anumiți componenți (impurități) din pigment și afecta tonalitatea culorii respective.

3.8. Acțiunea umidității asupra pigmenților

(Sub acțiunea prelungită a umidității unii pigmenți suferă alterări de culoare care practic sunt ireversibile) Astfel, pigmentul albastru azurit se transformă în verde, așa cum se observă îndeosebi pe zonele cu umiditate de capilaritate sau de infiltrație ale bisericilor cu pictură exterioară din Bucovina. Compoziția chimică a culorii verzi poate fi diferită. În mod obișnuit se formează malachitul (Voroneț, Probota, v. Cap. 3.10.1.1 „azurit"):

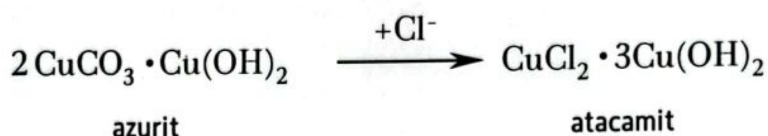


$$2\,CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2 \xrightarrow{+H_2O} CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$$

azurit — malachit

Dacă stratul de culoare conține cloruri, atunci se formează cloruri bazice de cupru, atacamit, paratacamit (Probota, Bârsău – Hunedoara, Voroneț):

[10] Uleiul de in este constituit din esteri ai glicerinei cu acizii oleic, linolic, linolenic. Sub acțiunea apei, luminii și căldurii acești esteri (gliceride) se hidrolizează (scindează) în glicerină și acizii grași respectivi. Aceștia reacționează cu pigmenții pe bază de plumb, zinc.



Umiditatea este răspunzătoare și de alterarea pigmentului albastru ultramarin, care se decolorează. Această alterare este de fapt rezultatul acțiunii agresive a unor factori acizi din atmosferă (în special dioxidul de sulf), având în vedere rezistența redusă în mediu acid a acestui pigment.

Modificările de culoare suferite de pigmenții pe bază de plumb (miniu, ceruză) și trecerea lor în dioxid de plumb (PbO_2) de culoare brun închis sunt în strânsă legătură cu umiditatea mediului respectiv.

3.9. Pigmenți organici de sinteză

O serie de materii colorante organice de sinteză îndeplinesc condițiile cerute unui pigment și sunt folosite în acest scop.

Industria pigmenților organici de sinteză a cunoscut în ultimele decenii o mare dezvoltare. S-au sintetizat pigmenți de diverse culori, într-o gamă largă de nuanțe, care nu pot fi obținute cu pigmenți anorganici. Aceștia au eliminat produsele organice naturale, mai puțin rezistente.

Deși numărul pigmenților organici de sinteză folosiți pentru obținerea culorilor pentru pictură ca atare sau ca tonere este destul de mare, numai un număr restrâns se bucură de aprecieri, datorită conservării limitate în comparație cu pigmenții minerali.

Pigmenții organici se deosebesc de cei anorganici prin greutate specifică mai mică, putere de colorare mai mare, nuanțe mai vii, particule elementare mai mici, rezistență mai mică la lumina zilei și la intemperii, indici de absorbție de ulei mai mari. Pigmenții organici nu se amestecă, de obicei, cu materiale de umplutură, așa cum se obișnuiește cu pigmenții anorganici, folosindu-se ca atare.

Din numărul mare de clase de pigmenți organici de sinteză, pe care nu este cazul să le cităm aici, vom enumera numai pe cele mai importante, care se întâlnesc în culorile folosite în pictura artistică. Cei mai utilizați pigmenți organici (numiți popular și pigmenți de anilină), fac parte din clasa pigmenților *azoici* (mono sau diazoici) și stau la baza celor mai multe imitații (substituenți) de pigmenți galbeni, oranj și roșii (galben de Neapole, galben brillant, vermillon, roșu de cadmiu etc).

Pigmenții azoici conțin o grupă cromoforă, –N=N– (pigmenții monoazoici), sau două (pigmenții diazoici). Se obțin prin diazotarea aminelor aromatice primare, urmată de o cuplare cu compuși cu funcții fenolice[11].

Pigmenți de *ftalocianină* obținuți prin încălzirea nitrilului ftalic cu săruri de cupru, se folosesc atât pentru obținerea unor pigmenți cu denumiri proprii, cum este albastru monastral, sau verde de ftalocianină, cât și pentru imitația unor pigmenți albaștri (de exemplu albastru ceruleum), sau verzi rezultați

[11] Diazotarea constă în tratarea aminelor aromatice cu acid nitros (obținut din nitrit de sodiu și acid clorhidric), la temperatura de 0 °C, când se obține o sare de diazoniu. Aceasta se cuplează apoi cu un compus fenolic în mediu alcalin.

din pigmenţi galbeni minerali sau azoici (verde englez, verde smarald, verde veronese).

Un colorant natural ce face parte din clasa beta xantinelor este indigoul. Structura lui chimică a servit drept model pentru obţinerea *indigoizilor* de sinteză (*pigmenţi de cadă*, albastru indantren, violet indantren).

Roşu de alizarină (de garanţă) şi carminul (ambele produse de sinteză), a căror lacuri se mai folosesc ca pigmenţi pentru pictură, fac parte din clasa coloranţilor *antrachinonici.*

Cercetările efectuate în secolul al XX-lea, au condus la descoperirea unor clase noi de pigmenţi de sinteză (pigmenţi organici policiclici), cu proprietăţi ce pot concura cu pigmenţii minerali.

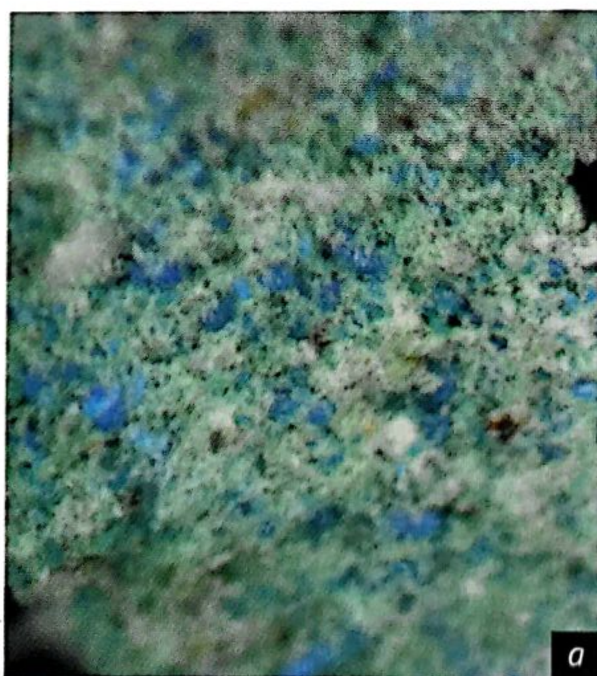
Pentru identificarea pigmenţilor organici s-a introdus o clasificare codificată recunoscută internaţional şi publicată în *Colour Index*[12].

3.10. Clasificarea şi prezentarea pigmenţilor

În vederea clasificării şi prezentării pigmenţilor se folosesc diferite criterii: după origine (naturali sau de sinteză), compoziţie chimică, culoare, etc. Din motive practice am optat pentru prezentarea tuturor pigmenţilor (anorganici, organic naturali şi de sinteză) împreună, după culoare.

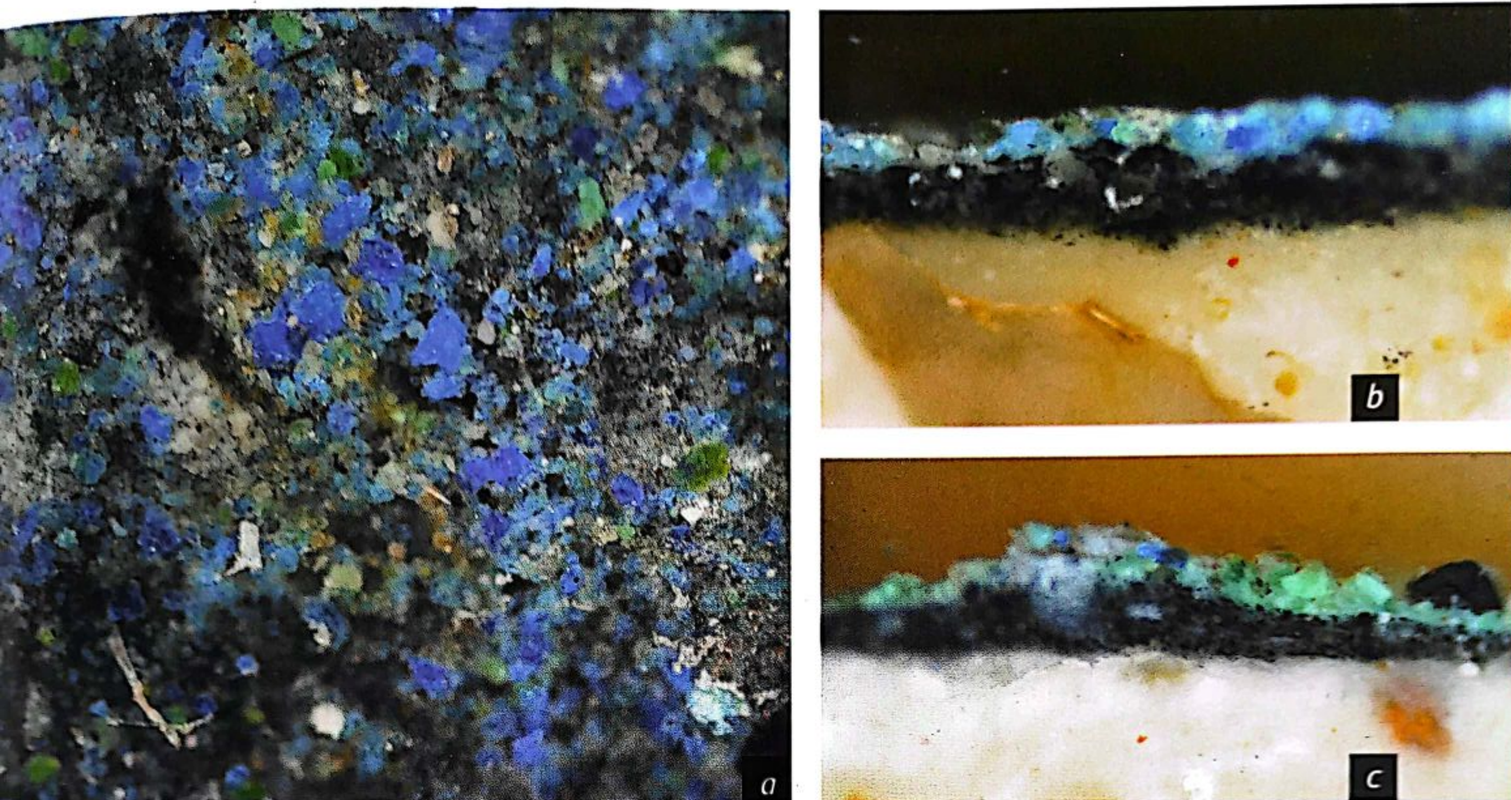
---

[12] Conform acestei clasificări, un pigment, de exemplu albastru de ftalocianină, are indexul PB 15 (74160), în care P = pigment, B = culoarea albastră, cifrele următoare identifică pigmentul, iar cifrele din paranteză indică clasa chimică (ftalocianine) - după Aurel Blaga şi Constantin Robu, Tehnologia acoperirilor organice, loc. cit. p. 106.





Azurit alterat în Atacamit. Biserica din Bârsău, judeţul Hunedoara, a. fragment examinat la microscop, lumină epi-polarizată, 80x; b. prelevare sub formă de pulbere, examinare la microscop 200x.



Azurit, *fragmente prelevate de la biserica mănăstirii Voroneț, fațada de sud, "Arborele lui Ieseu"; examinare la microscop, lumina epi-polarizată a. fragment, mărire 50x; b. stratigrafie, mărire 200x; c. azurit alterat în malachit, stratigrafie, mărire 200x*

3.10.1. Pigmenți albaștri

3.10.1.1 Azurit
(albastru de munte, albastru de Germania, lapis armenius, berg blau)

Este un pigment natural obținut din mineralul *azurit*, un carbonat bazic de cupru cu formula $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$. Se găsește în depozitele secundare de minereuri de cupru sub forma unor cristale mărunte sau mase granulare compacte, asociat cu malachitul și se obținea prin procedee de separare mecanică. În funcție de conținutul în impurități și special de mărimea cristalelor se obțineau diferite calități. Produsul foarte fin pulverizat își pierde din puterea de acoperire, devine pal. În Europa sursa cea mai importantă de azurit în secolul al XVI -lea era Ungaria.[13] A fost folosit mai mult în tempera și în ulei. În pictura murală, sub influența umidității, trece în verde malachit $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ (tot un carbonat bazic de cupru):[14]

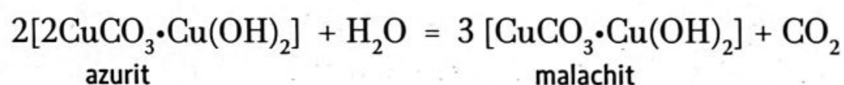
---

[13] După J. R.Gettens, I. G. Staut, „Painting Materials"p. 95

[14] Din considerații termodinamice, azuritul este stabil la presiuni parțiale ale dioxidului de carbon în aer mai mari de 2,4 mm coloană de mercur. Deoarece presiunea parțială a dioxidului de carbon în aer este în jur de 0,24 mm coloană de mercur, există tendința ca în condiții normale de presiune, azuritul să piardă dioxid de carbon în prezența umidității și să treacă în verde malachit. (Gerhard Banik,"Geen cooper pigments and their alteration in manuscripts or works of graphic art," in Colloque International du CNRS, *Pigments et Colorants de l'Abntiquite et du Moyen Age*, Editions du CNRS, Paris 1990) p. 89-102



Azurit și azurit alterat în malachit *pe zonele afectate de umiditatea de infiltrație. Biserica din Arbore, județul Suceava, fațada de sud.*



$$2[2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2] + H_2O = 3\,[CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2] + CO_2$$

azurit — malachit

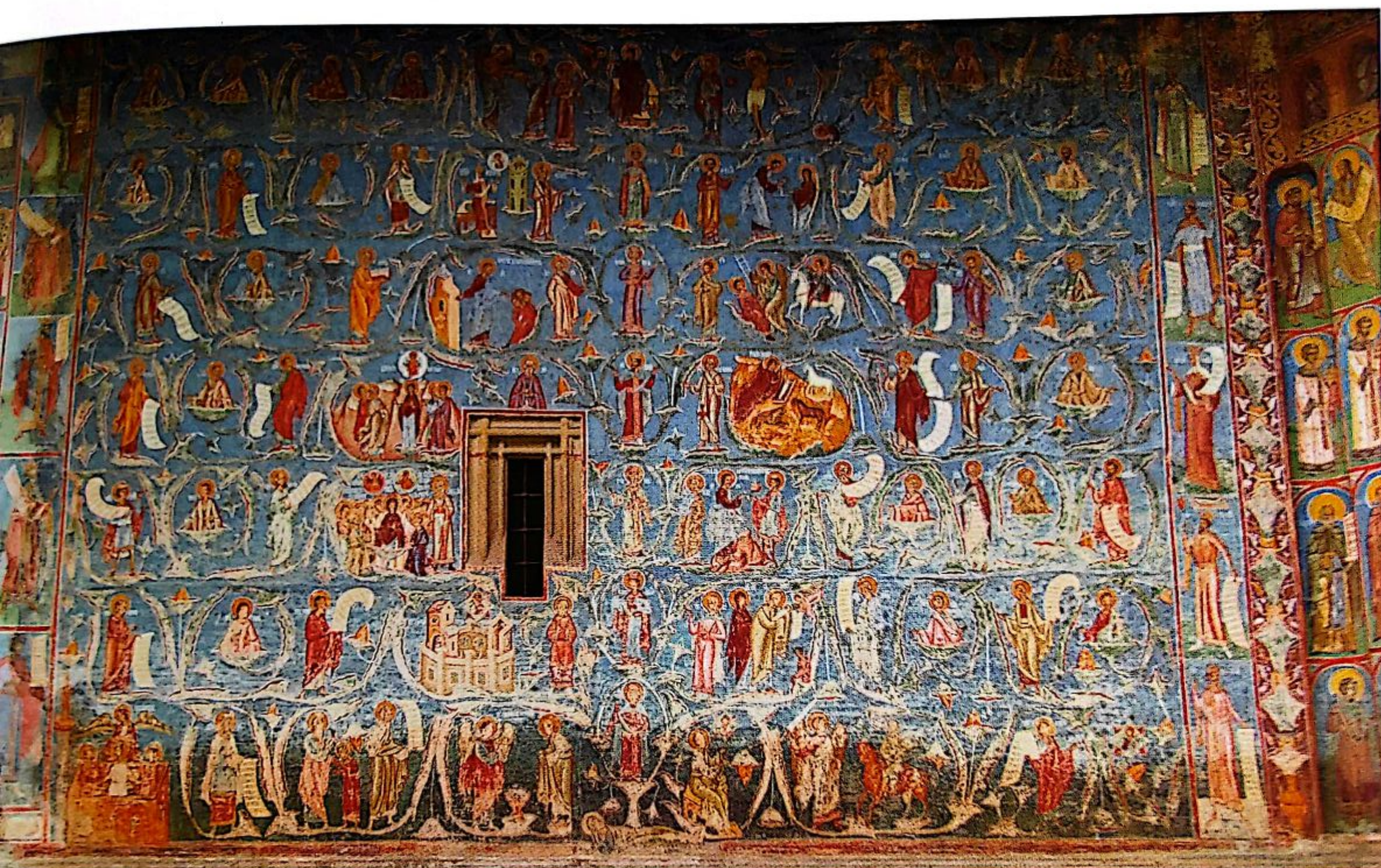
Acest fenomen de alterare s-a observat în fresca lui Cimabue de la biserica Sf. Francisc din Asisi sau la bisericile noastre cu pictură exterioară, pe zone cu igrasie[1] sau infiltrații de apă[2]. În prezența clorurilor din intonaco, azuritul schimbă culoarea în verde deoarece se formează cloruri bazice de cupru, $CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$ (atacamit, paratacamit). Fenomenul s-a observat pe unele zone de pictură exterioară la biserica mânăstirii Probota și la biserica din Bârsău (jud. Hunedoara), precum și la Voroneț, pe bolta pridvorului.

În prezența gazelor sulfuroase se înnegrește (se formează sulfura de cupru, CuS). În pictura în ulei s-a observat o înverzire ce se poate datora formării unui săpun de cupru (oleat) sau unui fenomen fizic ca urmare a îngălbenirii mediului sau a verniului.

---

[1] Istudor, I., *Un fenomen de denaturare a culorii în pictura murală de la Voroneț*, în Revista Muzeelor, 1965, nr. 1, p. 65 - 66.

[2] Fenomenul se observă bine la biserica „Tăierea Capului Sf. Ioan Botezătorul" din com. Arbore, jud. Suceava, pe fațada de sud, în partea superioară.



Azurit și azurit alterat în malachit *pe zonele afectate de umiditatea de capilaritate. Biserica mănăstirii Voroneț, județul Suceava, fațada de sud.*

Azuritul se înnegrește prin încălzire la 410 °C, deoarece trece în oxid de cupru (CuO, *tenorit*) fenomen observat la biserica mânăstirii Moldovița, în registrele superioare de pe fațada de sud, în urma unui incendiu[3]. Tot o înnegrire a sa se produce în prezența alcaliilor (se formează tot CuO).

Este solubil în acizi, chiar și în acid acetic. Nu rezistă la soluții alcaline (hidroxid de calciu, hidroxid de bariu, amoniac, carbonat și dicarbonat de amoniu). În condiții normale are o stabilitate bună, fapt căruia i se datorează conservabilitatea de care se bucură în pictura exterioară a bisericilor din Bucovina (denumit și *albastru de Voroneț*) pe care îl admirăm și astăzi.

În România s-a folosit în pictura exterioară și interioară a bisericilor din secolul al XVI-lea din Bucovina, în special la Voroneț, Moldovița, Arbore, Humor precum și la multe altele.

---

[3] Istudor, I., Alteration de la couleur observees sur les peintures murales des eglises de Bucovine, Coloque sur la Conservation et la Restauration des Peintures Murales, Suceava, Roumanie, juillet 1977, p. 21 – 25

În pictura murală, s-a folosit la fonduri prin aplicarea lui din motive optice pe un fond negru (din cărbune de lemn). Se obținea totodată și izolarea lui de alcalinitatea *intonacoului* (procesul de carbonatare a acestuia fiind de durată).

În pictura exterioară a bisericilor din Bucovina azuritul s-a aplicat în prezența unui liant organic, proteic,[4] foarte probabil caseinat de calciu, într-o tehnică ce a condus la o conservare foarte bună în timp a acestuia. Straturile groase de culoare albastră (improprii pentru "buona fresco") observate în registrele superioare exterioare ale acestor biserici, ca și aplicarea azuritului direct pe pisaniile de piatră, demonstrează prezența în culoare a unui alt liant în afara varului.

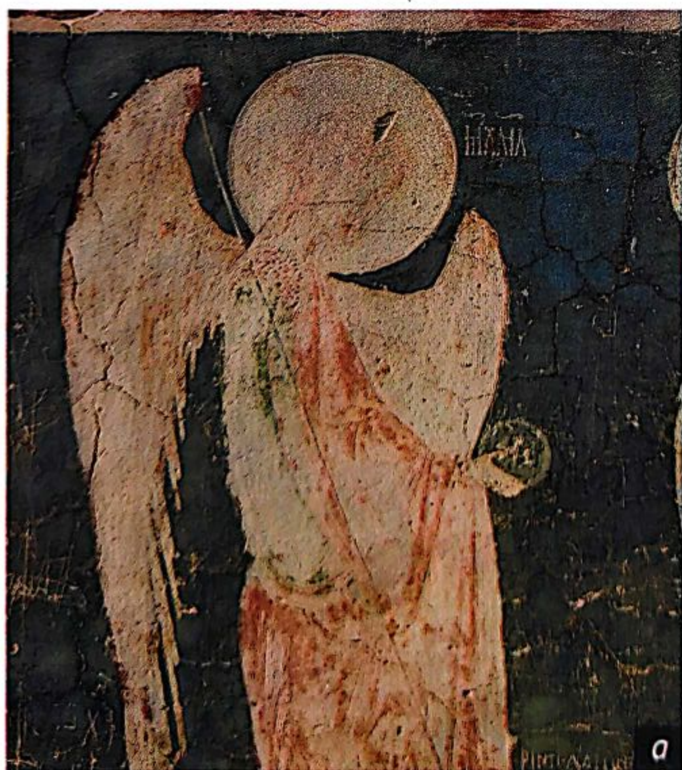
3.10.1.2. Azurit artificial (blue verditer, blue bice)

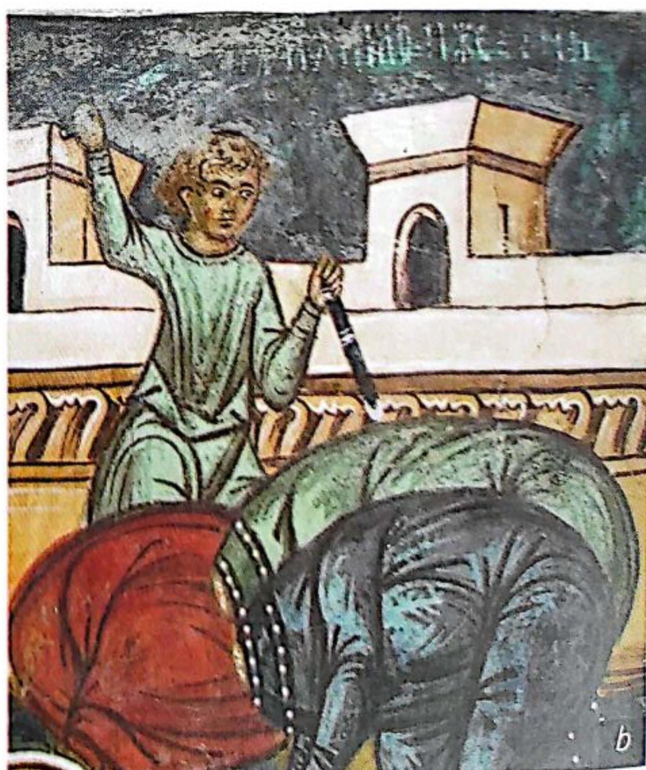
Are aproximativ aceeași compoziție chimică cu a azuritului și o culoare albastră cu nuanțe slab verzui. Cristalele au muchii rotunjite, uneori chiar o formă sferică.

În Evul Mediu existau multe rețete de preparare a pigmenților artificiali pe bază de compuși ai cuprului în amestec cu săruri de amoniu, amoniac și var sau potasă, din care rezultau produse cu diferite nuanțe de albastru și

[4] Merticaru, C., Istudor, I., Câmpeanu, Ghe., Investigations Concern the Outdoor Wall Painting on the 16th Century Monasteries from Bucovina, Romania, art '05 – 8th International Conference on "Nondestructive Investigations and Microanalysis for the Diagnostics and Conservation of the Cultural and Environmental Heritage", Lecce (Italy), May 15th – 19th, 2005.

a. **Alterarea azuritului în malachit,** *biserica din Arbore, județul Suceava, detaliu fațada de sud;*
b. **Alterarea azuritului în atacamit,** *biserica mănăstirii Voroneț, pridvor, perete vest.*





cu proprietăți fizico-chimice diferite de ale azuritului.

Pigmenți artificiali pe bază de cupru s-au folosit mult în pictura murală din secolele XVII – XIX în toată Europa, devenind unul din importanții pigmenți albaștri până la apariția ultramarinului artificial.

3.10.1.3. Albastru de Bremen

A fost preparat de Peligot în anul 1859 și este hidroxid de cupru ($Cu(OH)_2$) în amestec cu puțin carbonat de cupru. Este un albastru deschis, cu nuanță ușor verzuie. A fost folosit în culori de apă. Actualmente nu mai este folosit.

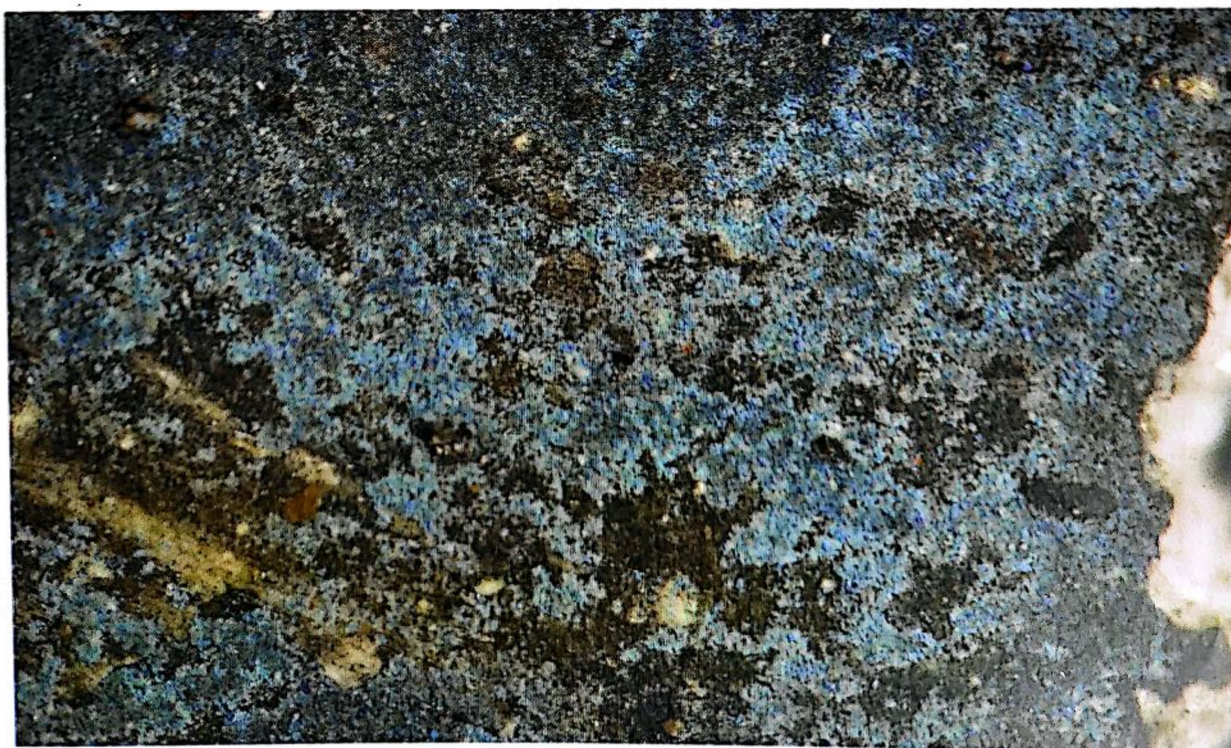
3.10.1.4. Albastru egiptean (frită albastră, albastru Pompeian)

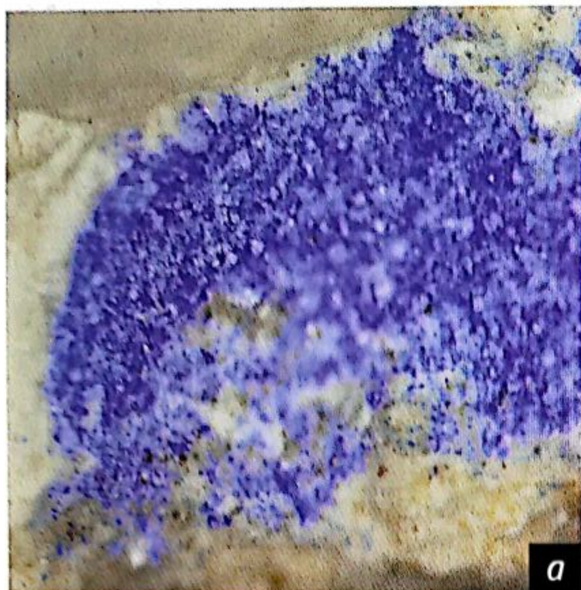
A fost primul pigment sintetic fabricat de egipteni (începând cu dinastia a IV-a), de greci și de romani. S-a folosit în toate provinciile imperiului roman.

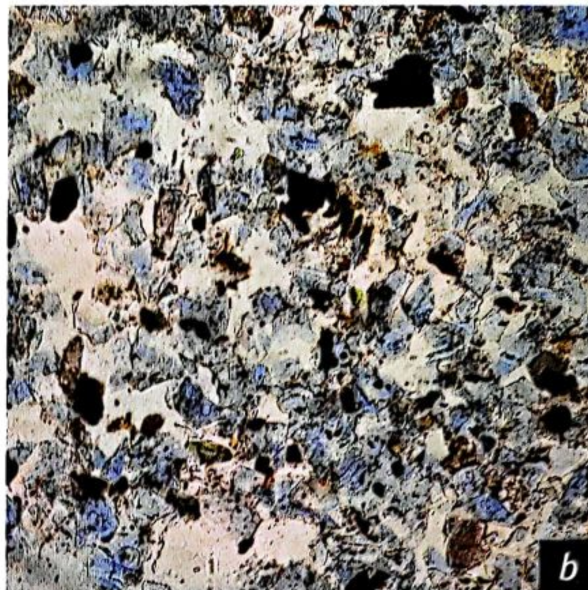
Din punct de vedere chimic, este un silicat de cupru și calciu ($CaO \cdot CuO \cdot 4SiO_2$). Are o culoare asemănătoare azuritului fin măcinat. Vitruviu descrie fabricarea unui pigment denumit albastru azuriu prin topirea nisipului cu natron (carbonat de sodiu natural), calcar și pilitură fină de aramă de Cipru[5].

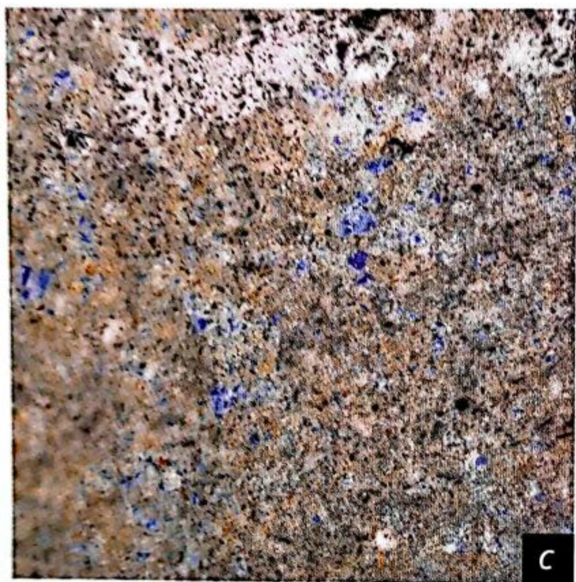
[5] Vitruviu, *Despre Arhitectură*, Ed. Academiei R.P.R., București, 1964, Cartea VII-a, cap. XI, p. 322.

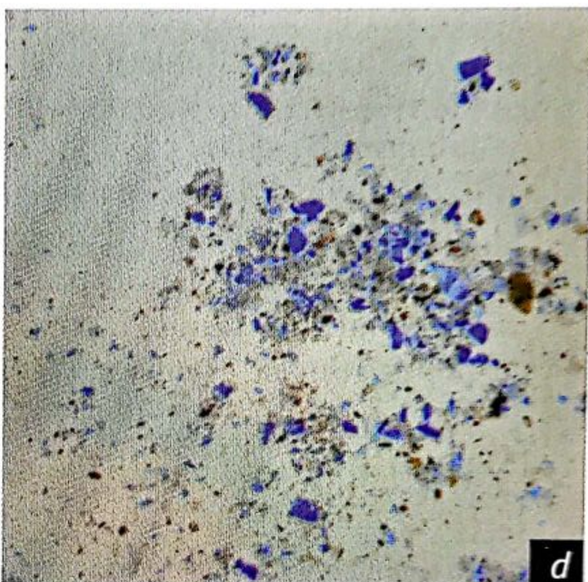
Albastru artificial de cupru, *fragment prelevat de la mănăstirea Cheia, județul Prahova, fotografie la microscop în lumina epi-polarizată, 30x.*











Lapis lazuli - *a. fragment de pictură murală prelevat de biserica Domnească din Curtea de Argeș, examinare la microscop, lumină epi-polarizată, 50x; b. mănăstirea Voroneț, tronul lui Ștefan cel Mare, examinare la microscop, lumină transmisă; c. fragment preluat din săpături arheologice, biserica din Milișăuți, lumina epi-polarizată, 100x; d. prelevare sub formă de pulbere, biserica Domnească din Curtea de Argeș, lumină transmisă, 50x.*

Albastrul egiptean prezintă o mare stabilitate chimică, ceea ce explică trăinicia lui în picturile păstrate până astăzi. Este insolubil în acizi, rezistă la alcali (îl descompun numai în topitură). Produsul preparat recent cu o compoziție identică cu albastru Egiptean, așa numitul “albastru Pompeian”, este mai pur și mai fin decât pigmentul vechi. Astăzi albastrul egiptean are numai o valoare istorică. La noi îl găsim în pictura hypogeelor de la Constanța[6].

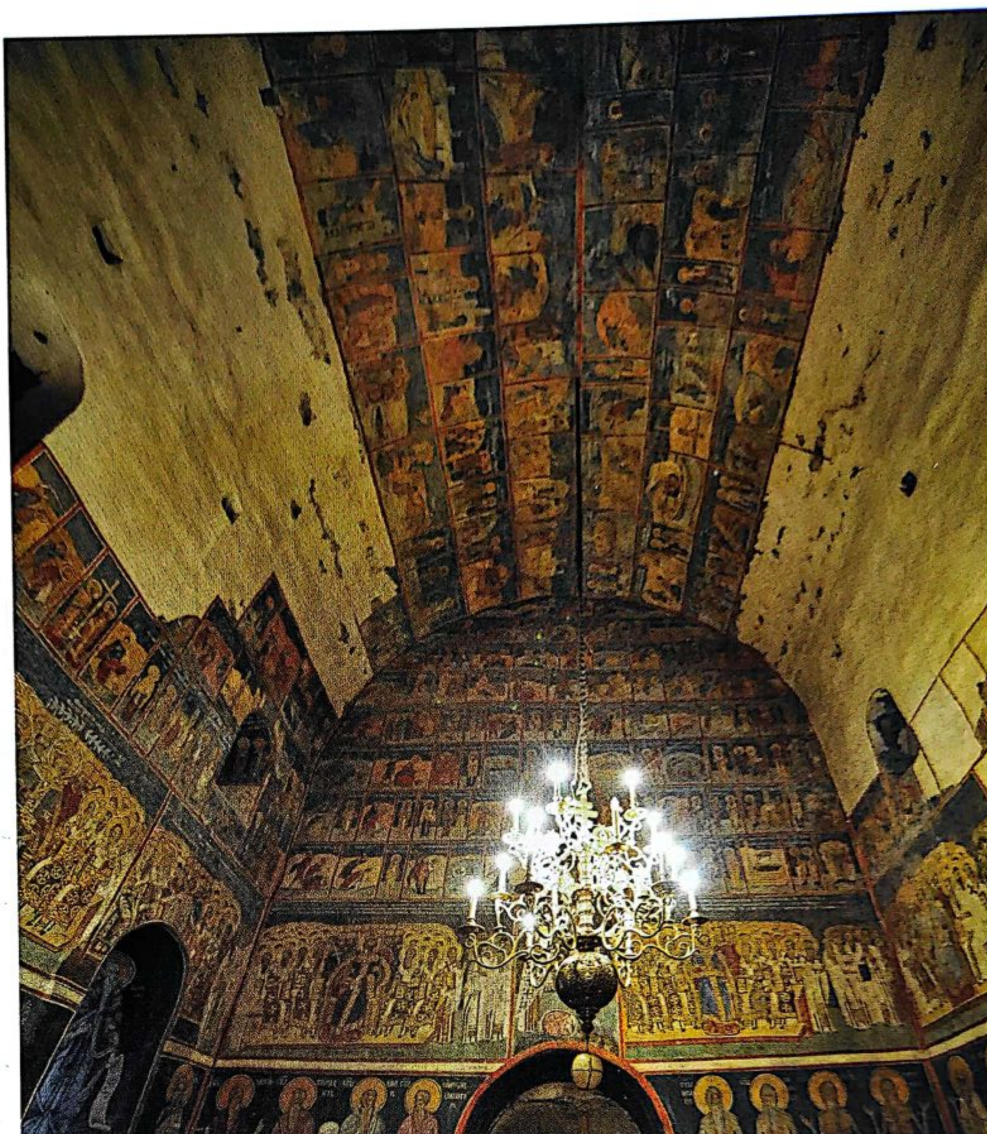
3.10.1.5. Albastru ultramarin natural (lapis lazuli, lazurit, blue outremer)

Este un pigment natural obținut din mineralul lapis lazuli ce se extrăgea din minele aflate în Persia, China, Tibet și în special în Badakshan, o provincie din

[6] Istudor, I., *Stratigraphische und Chemische Anlyse der muster von Wandmalereien aus der Scythia Minor în vol. Pontica (XXXII)*, Muzeul de Istorie Națională și Arheologie Constanța, 1999, p. 9 - 11.

Biserica mănăstirii Cozia, VL, pronaos.

La nivelul fondului albastru a fost identificat pigmentul lapis lazuli.



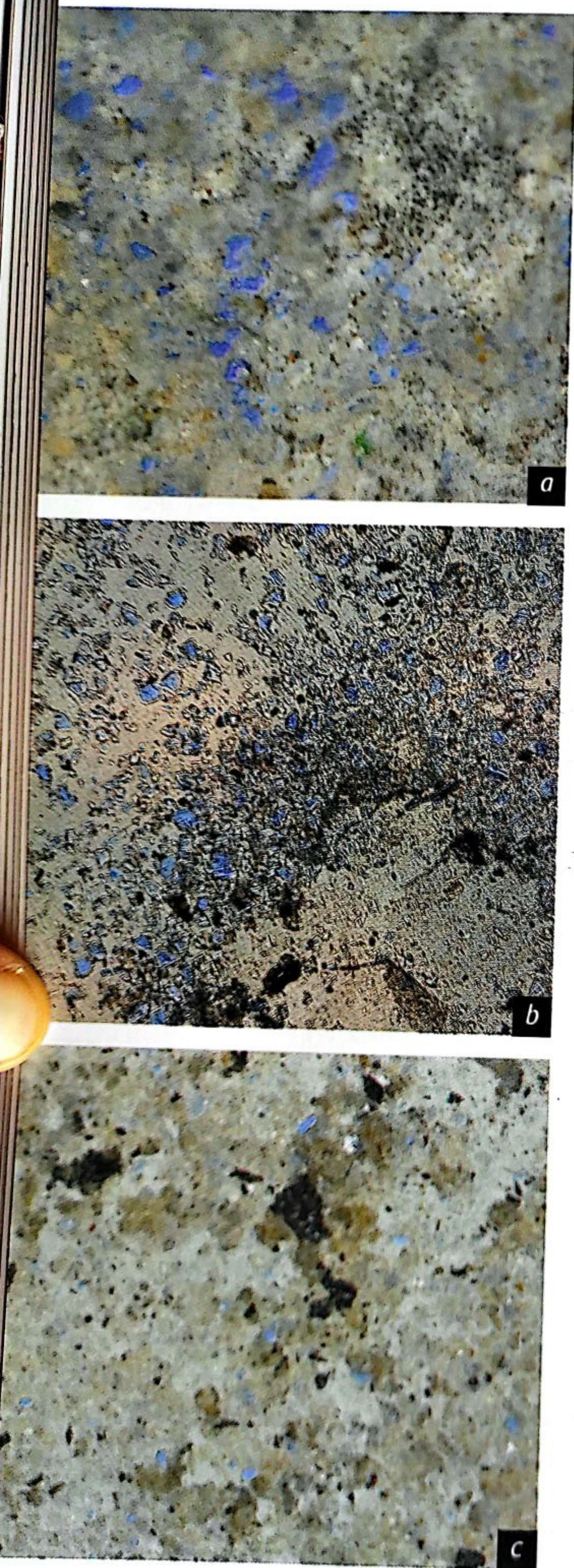
nordul Afganistanului. Are o culoare albastră deschisă și este cristalizat în sistemul cubic. Din punct de vedere chimic este un silicat de aluminiu și de sodiu conținând și sulfuri. Una din formulele admise astăzi este $2SNa_2 \cdot 3Na_2O \cdot 3Al2O_3 \cdot 6SiO_2$. În natură se găsește amestecat cu alte minerale (calcit, pirită) ce impurifică culoarea albastră a mineralului lapis lazuli.

Obținerea unui pigment de calitate se făcea greu și consta în separarea cristalelor de lapis lazuli de celelalte minerale, prin diverse procedee. Cennino Cennini descrie amănunțit prepararea lui și obținerea mai multor calități de pigment. Ultima calitate, cea mai ieftină, se numea *cenușă ultramarină*. Măcinarea pigmentului se făcea cu atenție pentru a nu se ajunge la particule prea fine, care sunt deschise la culoare, transparente.

S-a folosit în diverse tehnici de pictură de către greci, egipteni și romani. În pictura europeană după secolul al XV-lea s-a folosit mai puțin, fiind prea scump, utilizarea sa principală fiind ca piatră semiprețioasă. S-a falsificat cu un pigment mai ieftin, albastru smalț [7].

---

[7] Vezi Joice Plesters „*A preliminary note ...*" loc cit. p. 71.



Ultramarinul natural rezistă bine la căldură, lumină, alcali, dar nu rezistă la mediu acid, descompunându-se ușor cu degajare de hidrogen sulfurat și decolorare. Sub acțiunea umezelii din aer se opacizează. Opacizarea, cunoscută și sub numele de *boala ultramarină*, este considerată de mulți cercetători ca fiind rezultatul acțiunii acizilor din atmosferă sau din verniuri asupra pigmentului.

S-a folosit în pictura murală în frescă, în ulei, în miniaturi. Datorită indicelui de refracție scăzut (1,50), foarte apropiat de al uleiului, ultramarinul este mai strălucitor în tehnici cu lianți dispersați în mediu apos (tempera, frescă) decât în ulei.

S-a folosit și în pictura murală din Romania, la Biserica Vodița, Biserica Domnească din Curtea de Argeș, Cozia, Mirăuți[8]. În pictura în tempera pe lemn a fost folosit la pictarea tronului lui Ștefan cel Mare de la Voroneț.

3.10.1.6. Ultramarin artificial (albastru permanent, ultramarin franțuzesc, albastru de case)

În secolul al XIX-lea cererea de pigment albastru pe piața franțuzească devenise mare, iar prețul foarte ridicat al pigmentului lapis lazuli (2000 - 3000 franci/kg) era accesibil doar artiștilor. Astfel, în anul 1824 „Societatea pentru încurajarea industriei" din Paris a propus un premiu de 6.000 de franci pentru un procedeu de fabricare

[8] Istudor, I., *Considerații tehnice asupra unor picturi murale din România (epocile antică, medievală și modernă)*, în Revista Monumentelor Istorice, anul LXXII, nr. 1, 2001-2003, p. 76 - 100.

Albastru smalț, *a. fragment prelevat de la biserica mănăstirii Sucevița, examinare la microscop, lumină epi-polarizată, 60x; b. pulbere prelevat de la biserica mănăstirii Sf. Ioan cel Nou din Suceava, scena "Ofranda baldachinului", lumina transmisă, 50x; c. albastru smalț alterat, pulbere, biserica mănăstirii Sucevița, lumină epi-polarizată, 80x.*



Albastru smalț, *fragment prelevat de la paraclisul de vest al mănăstirii Hurezi, examinare la microscop în lumină epi-polarizată, 100x*

pe cale artificială a ultramarinului natural, la un preț de maxim 300 de franci/kg. În 1826 cercetătorul francez *Guimet* reușește să-l prepare și să comunice la 4 februarie 1828 Academiei de Științe din Paris descoperirea sa, primindu-și premiul la 3 decembrie 1828. Guimet face prima uzină de ultramarin artificial lângă Lyon, în anul 1831.

Cercetări simultane s-au făcut și în Germania de către *Gmelin*, care la 22 martie 1828 obținuse același produs, prin alte metode. În 1834 lua ființă în orașul Colonia o fabrică de ultramarin.

Ultramarinul artificial se fabrica prin calcinarea unui amestec de caolin, cuarț, carbonat și sulfat de sodiu, cărbune și colofoniu. În funcție de rețeta de fabricație rezultau produse mai închise sau mai deschise la culoare (mai sărace în silice). Conținutul în sulf variază între cele două calități.

Ultramarinul artificial este compatibil cu toți pigmenții, dar cel impur poate conține sulf sau sulfuri libere și de aceea nu este compatibil cu pigmenți pe bază de plumb, cupru, crom, pe care îi poate înnegri. La ultramarinul natural nu s-a observat acest fenomen. În contrast cu ultramarinul natural, ultramarinul artificial

este mai fin divizat, mai omogen, mai opac și de multe ori are o nuanță purpurie neplăcută.

Ca și lapis lazuli, nu are o putere de acoperire prea bună în ulei fiind mai mult folosit în culori de apă. În filmele bogate în ulei se decolorează în timp devenind cenușiu (*boala ultramarină*), fenomen ce nu a fost observat dacă pigmenți ca alb de plumb sau de zinc sunt amestecați în ulei (deoarece aceștia neutralizează repede acizii din filmul de ulei).

Este compatibil cu toți lianții, în afară de cei acizi care pot să-l descompună, iar atmosfera acidă, poluată cu dioxid de sulf, îl poate decolora. Rezistă bine la lumină. Nu toate calitățile de ultramarin se fixează bine cu varul în pictura în frescă, din care cauză se adaugă acestora un liant organic.

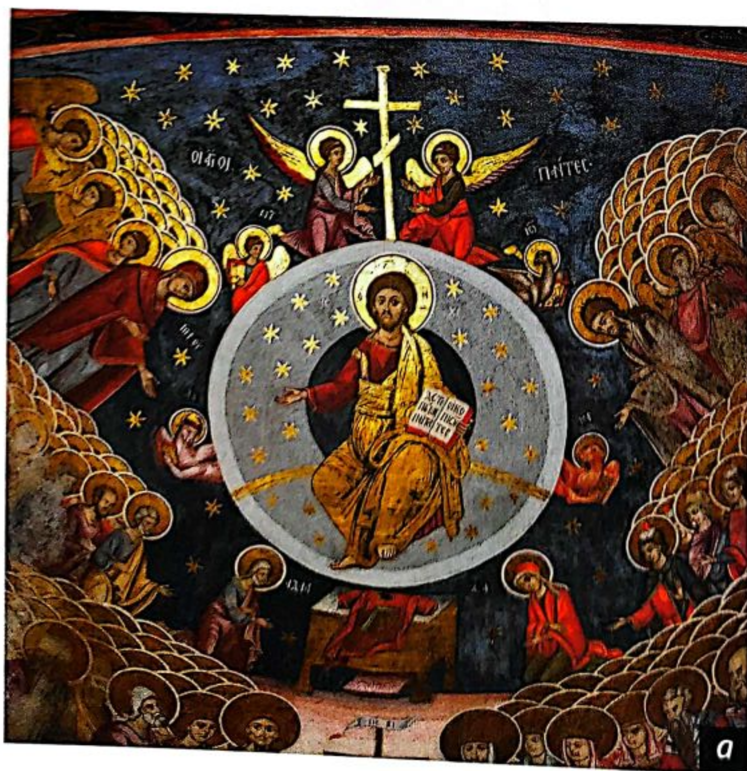
3.10.1.7. Albastru smalț (albastru de Saxa, smaltino)

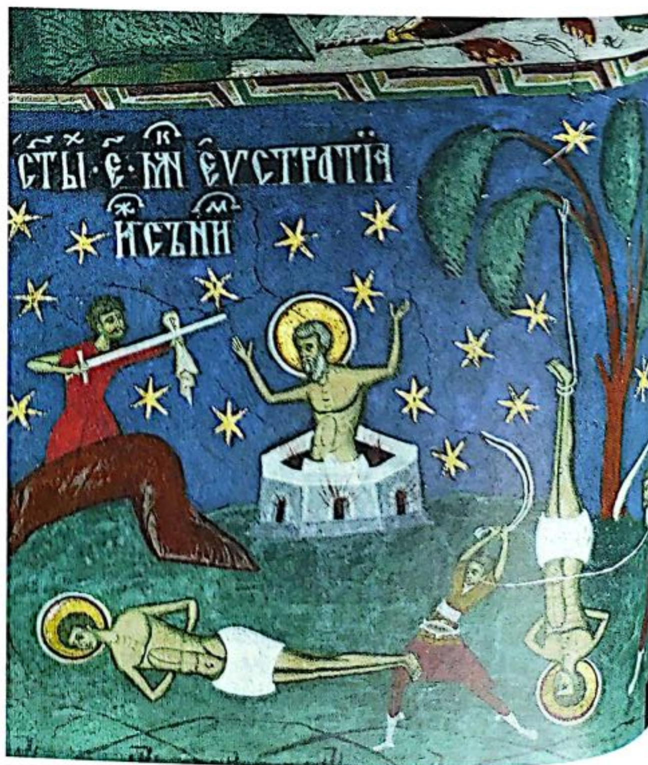
Albastrul smalț este un pigment mineral sintetic, o sticlă de potasiu colorată cu oxid de cobalt. Compoziția sa chimică este variabilă: SiO_2 (66 - 72%), K_2O (10 -21%), As_2O_3 (0 - 8%), CoO (2 - 18%).

Smalțul are o putere de acoperire mică, în special în pictura în ulei. Indicele de refracție al pigmentului variază cu compoziția și este cuprins între 1,46 și 1,55. Smalțul ca pigment nu trebuie să fie fin pulverizat, deoarece își pierde culoarea.

Smalțul este considerat un pigment stabil la lumină, la alcali și la acizi. Unele probe de smalț se dizolvă în acizi diluați. În pictura în ulei s-a observat că uneori smalțul a suferit transformări, care au condus la colorarea în brun. Smalțul este o sticlă de potasiu, iar sticlele de potasiu

Albastru smalț,
a. biserica mare a mănăstirii Hurezi, naos, absida sud;
b. biserica mănăstirii Sucevița, pronaos, glaful ferestrei





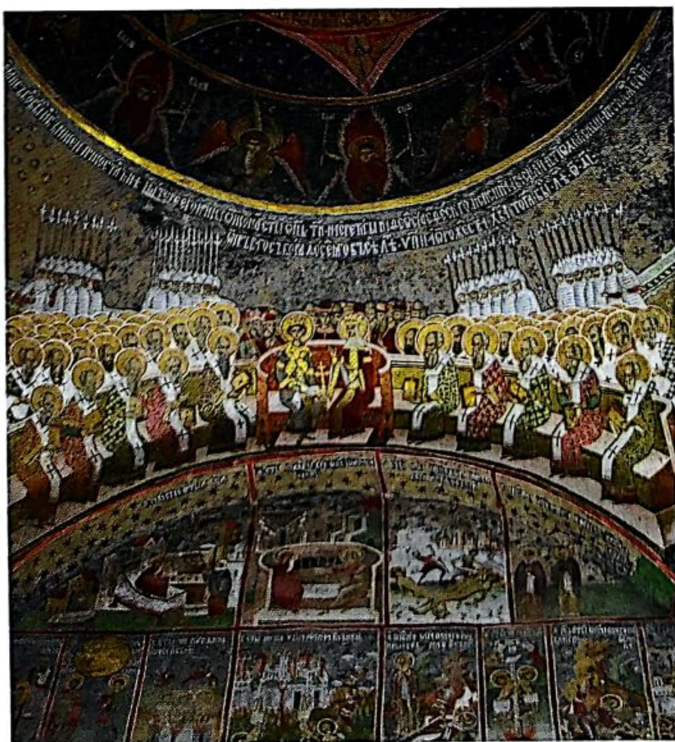
sunt mai puțin stabile ca cele de sodiu. A fost fabricat în diverse ateliere după rețete proprii, nu întotdeauna suficient de bine verificate. S-au realizat astfel produse cu conservabilitate variată și culori mai mult sau mai puțin intense, în funcție de conținutul în cobalt al sticlei. Tratatele mai vechi de pictură vorbesc de înnegrirea tablourilor când acestea conțin smalț (tratatul de pictură al Dr. De Mayerne), iar "Enciclopedia Metodică" din 1791 îl recomandă pentru tempera și frescă, nu pentru ulei, deoarece se înnegrește[9]. Excesul de alcali din smalț atacă uleiul rezultând produse de saponificare care dau culoarea galben-brună. Chiar dacă pigmentul nu conține alcali, acestea se pot forma ca urmare a acțiunii prelungite a umidității. Decolorările sunt mai accentuate la suprafața particulelor de pigment.

O decolorare a smalțului în pictura în ulei este cauzată și de conținutul său în cobalt. Se știe că sărurile de cobalt ale acizilor grași nesaturați din uleiuri au proprietăți sicative. Sărurile de cobalt acționează ca un catalizator în oxidarea mediului de pictură. Unele tratate vechi de pictură recomandă sicativarea uleiurilor prin fierberea lor cu smalț. Trecerea cobaltului în ulei duce la decolorarea pigmentului.

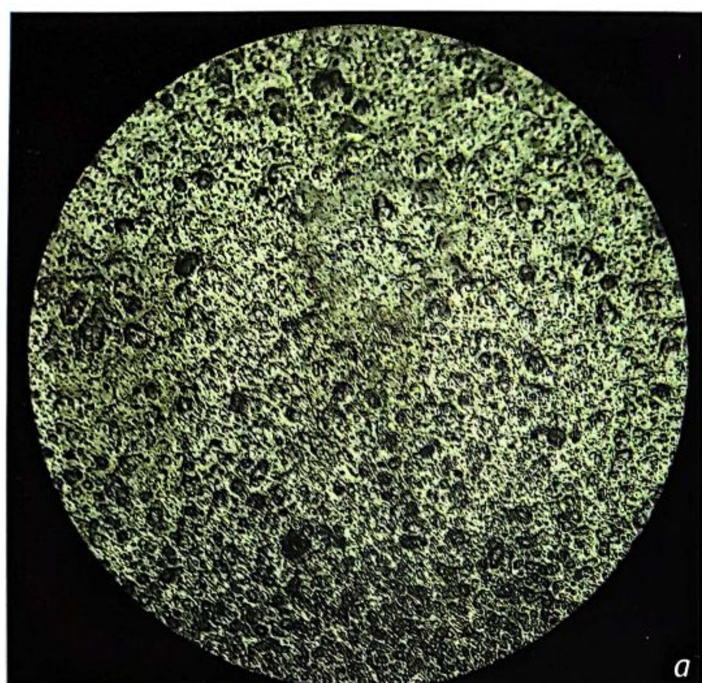
În pictura murală o alterare intensă a smalțului s-a observat la Sucevița, unde suprafețe întinse din pictura interioară și exterioară s-au decolorat, smalțul devenind un praf alb - grizat. Smalțul fiind

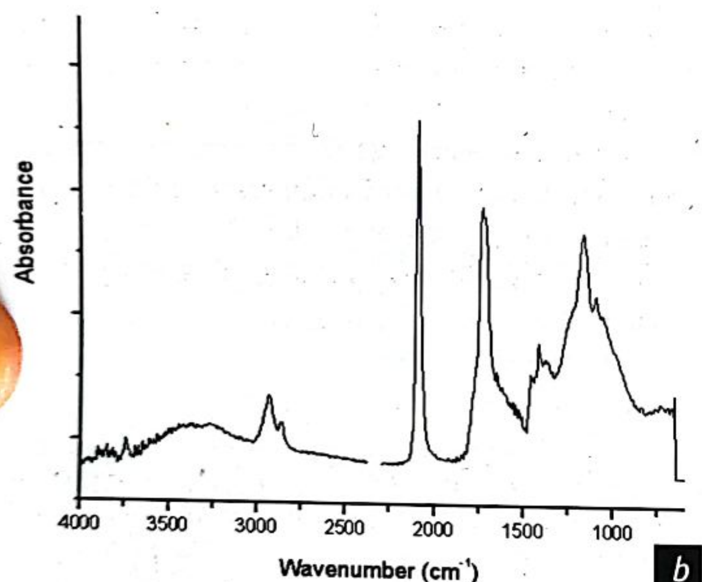
[9] O expunere documentată pe această temă o face J. Plesters în *A preliminary note on the incidence of discolouration of smalt in oil media*, în Studies in Conservation, 14 (1969), 62-74. De asemenea, v. Giovanoli R., Mühlethaler, B., *Investigation of discoloured smalt*, in Studies in Conservation, 14 (1969) 37 - 44

Albastru smalț alterat *biserica mănăstirii Sucevița, pronaos, boltă*











o sticlă de potasiu este mai puțin stabil din punct de vedere chimic. Prin expunere în atmosferă, datorită umidității și dioxidului de carbon din aer, devine pal și cenușiu[10].

Pe lângă această alterare de natură chimică, se observă și un proces fizic de alterare, manifestat prin devitrificarea sticlei și cristalizarea sa, ce conduce la aspectul prăfos amintit mai sus. Condițiile de microclimat de la Sucevița și calitatea sticlei au contribuit foarte probabil la alterarea smalțului.

Smalțul a fost folosit în pictură din antichitate de către egipteni. În Europa s-a folosit mult începând din Evul Mediu. În pictura murală de la noi îl găsim la Moldovița veche, la Biserica din Deal de la Sighișoara, la Râmeț, Sucevița, Gioagiu de Sus, bolnița de la Hurezi și în multe alte biserici în special de secolele XVI-XVIII. La Voroneț îl găsim atât în pictura interioară cât și în cea exterioară , în cantitate mică, în amestec cu azuritul. Urme de albastru smalț în amestec cu azuritul s-au găsit și în pictura exterioară de la Moldovița.

Prezența smalțului în azurit nu pare a fi întâmplătoare deoarece un caz asemănător este semnalat de cercetătorul italian Paolo Benzi care

[10] Mühlethaler, B., Thissen, J., *Smalt*, in Studies in Conservation, 14, (1969) 47 - 61.

Albastru de Prusia

a. Fotografie la microscop a unui strat pictural conținând albastru de Prusia și ulei de in.

b. Spectroscopie FTIR a aceluiași strat pictural.

c. Macrofotografie SEM a pigmentului albastru de Prusia (pulbere).

citează pe Dell Serra. Acesta studiind opera pictorului Sodoma pentru mânăstirea Monte Oliveto Magiore (1505 - 1508), consideră că ea nu corespunde unei opere „canonice" și notează că „azuritul amestecat cu smalț este aplicat probabil în frescă pe un intonaco insuficient uscat (quasi completamente secco), poate prin adăugarea unui liant organic"[11]. Cu siguranță că amestecarea smalțului în azurit s-a făcut din motive economice, smalțul fiind mult mai ieftin și mai accesibil decât azuritul. Dar cine a recurs la aceasta, pictorul sau negustorul de pigmenți?

3.10.1.8 Albastru de Prusia (albastru de Berlin, de Paris, de Anvers, de China, albastru Milori)

A fost inventat în anul 1704 la Berlin de către Diesbach și este din punct de vedere chimic o ferocianură ferică $[Fe(CN)_6]_3Fe_4$, fiind considerat cel mai vechi pigment sintetic modern. Pe la anul 1750 devenise cunoscut în toată Europa.

Pigmentul se prezintă ca o pulbere fină, amorfă, de un albastru intens, cu foarte mare putere de colorare (o parte albastru de Prusia este perceptibil în amestec cu peste 600 părți alb de plumb). Este stabil la lumină. O nuanță verzuie ce apare uneori pe tablourile în ulei, se datorează îngălbenirii verniului. Rezistă la acizi dar nu rezistă la alcalii, ceea ce îl face de nefolosit în frescă. La calcinare se descompune în oxid feric.

În amestec cu galben de crom formează culoarea *verde de crom*. Sortimente solubile necesare pentru colorarea hârtiei, se obțin prin dizolvarea lui în soluții de ferocianură de potasiu la 90 °C sau în soluții de acid oxalic 10%.

S-a folosit mult în pictura în tempera și ulei. La noi s-a folosit în pictura murală a bisericilor de lemn și la icoane.

3.10.1.9. Albastru de cobalt (albastru Thénard)

Este un pigment mineral sintetic – aluminat de cobalt ($CoO. Al_2O_3$) - descoperit în anul 1804 de Thénard și introdus în pictură după 1840. Are o culoare albastră intensă și este fabricat în două nuanțe (deschis și închis). Este rezistent la lumină, la căldură și la agenți chimici și este compatibil cu toți pigmenții și lianții, fiind folosit în toate tehnicile de pictură. Are o putere de acoperire moderată și se usucă foarte bine în ulei. Are un preț ridicat.

3.10.1.10. Albastru ceruleum

Este un pigment mineral sintetic – stanat de cobalt ($CoO \cdot SnO$) – descoperit în anul 1805 de Hopfner, dar introdus în pictură la 1860 de firma Rowney & Co. Este rezistent la lumină, la căldură și la agenți chimici, fiind compatibil cu toți pigmenții și lianții. Puterea de acoperire este mai bună în tehnici cu lianți apoși și mai mică în ulei. Se folosește în toate tehnicile de pictură.

---

[11] Paolo Benzi, *La pellicolo pittoria nella pittura murale în Italia, materiali e tecnice esecutive dall Alto Medievo al XIX seccole*, în Le Pitture murali (tecniche, problemi, consevatione). A cura di Cristina Danti. Mauro Mateini, Arcangelo Moles – Centro Di, p 73-102.

3.10.1.11. Albastru indigo (indicum, drobușor, indih)

Este una din cele mai vechi materii colorante cunoscute încă din antichitate și descrisă de Pliniu. În secolul al XVI-lea, după descoperirea drumului spre Indii, a fost adus și în Europa.

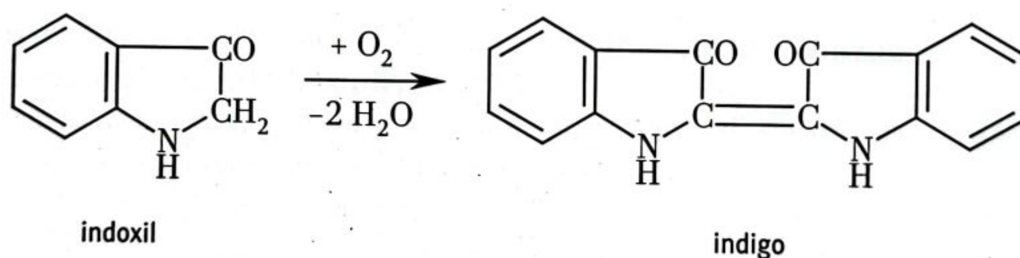
Indigoul este o materie colorantă de origine vegetală, produsă de plante din genul *Indigofera* (*Indigofera tinctoria*) cultivată mult în India, care a fost principala sursă de indigo până la sfârșitul secolului al XIX-lea. În Franța se cultiva planta cunoscută sub numele de *guede* sau pastel. La noi se cultiva *drobșorul* sau *cardama* (*Isatis Tinctoria*).

În anul 1880 chimistul german Adolf von Bayer a sintetizat indigoul, iar în anul 1897 uzinele BASF l-au fabricat industrial, produsul de sinteză înlocuind, în mare parte, pe cel natural, după anul 1900.

În plante, indigoul se găsește sub forma unei glucozide a indoxilului numită *indican*. Prin macerarea plantelor sfărâmate cu apă, se produce hidroliza indicanului (provocată de o enzimă din plantă) cu punerea în libertate a *indoxilului*. Acesta se oxidează la aer în *indigo*.

Indigoul se prezintă ca o pulbere fină, de un albastru intens, din punct de vedere fizic asemănându-se cu albastrul de Prusia. Fiind insolubil în apă sau lianți, s-a folosit în pictura murală în tempera (în special la biserici de lemn), în pictura de icoane și iconostase.

Are o putere de acoperire mai bună în tempera sau în acuarelă și mai mică în ulei. Este un pigment stabil din punct de vedere chimic, dar la lumină se decolorează. Prin încălzire la 300 °C sublimă. Substanțele reducătoare îl reduc la un *leucoderivat* solubil și incolor, proprietate folosită în procesul de vopsire a fibrelor. Leucoderivatul fixat pe fibre se colorează în albastru prin oxidare la aer.



Oxidarea indoxilului la aer

În România s-a folosit în pictura unor biserici de lemn din Maramureș, la pictarea unor catapetesme și icoane. Actualmente, indigoul se folosește foarte rar, fiind înlocuit cu alți pigmenți albaștri de sinteză.

Indigoul adsorbit pe o argilă (atapulgit) a fost folosit în pictură de civilizația Maya. Culoarea, de o rezistență deosebită, este cunoscută în literatura de specialitate sub numele de albastru Maya[12].

[12] Kleber, R., Masschelein-Kleiner, L., Thissen, J., *Etude et identification du „Bleu Maya"* în Studies in Conservation, 12 (1967) 41 - 56.

3.10.1.12. Albastru de mangan (albastru de ciment, albastru azur)

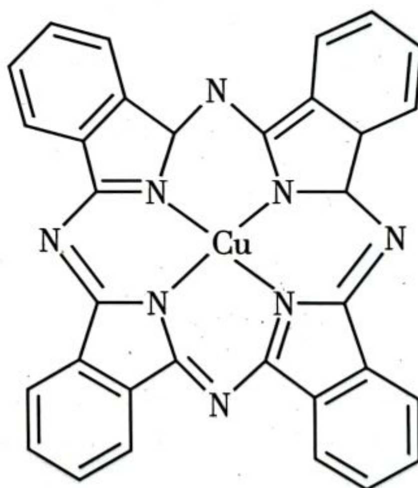
Este un pigment mineral sintetic, manganat de bariu - $Ba_3(MnO_4)_2$ - fixat pe o bază de sulfat de bariu. Se obțin cristale mixte ce conțin 10% manganat de bariu. A fost fabricat începând din anul 1935, pentru colorarea cimentului.

Este un pigment inert din punct de vedere chimic, rezistent la acizi, la alcalii, la încălzire și la lumină.

3.10.1.13. Albastru monastral (albastru de ftalocianină, bleu Héliogene)

Este un pigment organic, sintetic, o ftalocianină (tetrabenzoporfirazină) de cupru, $(C_8H_4N_2)_4Cu$, fabricat din anul 1935. Produsul apare în două forme, α și ß. Formele α au nuanțe de albastru-roșcat, iar cele ß albastru - verzui. Forma cristalină α este instabilă la temperaturi mai mari de 94 °C sau în contact cu solvenți aromatici, solvenți halogenați, esteri, cetone, și trece cu ușurință în forma ß schimbându-și nuanța și caracteristicile de rezistență[13]. Se caracterizează printr-o mare stabilitate termică, chimică și la lumină. Este insolubil în solvenți organici. Acizii tari (sulfuric, fosforic) îl dizolvă cu decolorare, culoarea reapărând la diluare. Puterea de colorare este foarte mare, de două ori mai mare ca a albastrului de Prusia și de 20 ori mai mare ca a ultramarinului. Nu este toxic. Forma ß obținută în fabricație, trece în forma α prin tratare cu acid sulfuric concentrat.

Deoarece rezistă la mediu alcalin prezintă interes pentru pictura murală în frescă. Pe lângă forma metalică, comercializată sub numele de Bleu Monastral solid BS, Bleu Héliogene B, se fabrică și o formă nemetalică (Bleu Monastral solid GS, Bleu Héliogene G) ce are o nuanță albastră-verzuie.



albastru monastral

[13] După Blaga, A. și Robu, C., *Tehnologia acoperirilor organice*, vol. 1, Ed. Tehnică, București, 1981, p. 111 - 112.

3.10.1.14. Albastrul indantren

Dihidro-antrachinon-azina sau albastrul indantren este unul din pigmenții de cadă de culoare albastru închis, insolubil în apă, greu solubil în dizolvanți organici. Este un pigment organic foarte stabil, rezistent la lumină, alcali, acizi și la temperaturi ridicate.

Din aceeași clasă de pigmenți de cadă, face parte și un pigment violet, cunoscut sub numele de *violet strălucitor de indantren.*

3.10.2. Pigmenți albi

3.10.2.1. Alb de carbonat de calciu

Carbonatul de calciu a fost folosit din cele mai vechi timpuri în diverse tehnici de pictură. În natură se găsește răspândit sub forma mineralelor calcit și aragonit. Rocile sedimentare (creta, calcarul, gresia) sau cele metamorfice (marmora), consti-tuie principalele surse de carbonat de calciu, alături de cel de origine animală obținut din scoici sau coji de ouă.

Carbonatul de calciu ca pigment provine din calcit, cretă, cretă precipitată, alb de var, alb de scoici, corali etc.

Calcitul este un mineral transpa-rent, cristalizat în sistemul hexagonal. Marmura este un calcar metamorfozat, recristalizat în cristale de calcit de mărimi diferite. Calcitul se găsește în picturi murale, atât în stratul de culoare, cât și în stratul suport al unor picturi romane sau italiene.

Creta este un carbonat de calciu de natură sedimentară ce conține minimum 95% $CaCO_3$ și este compusă din rămășițele fosile ale unor organisme unicelulare incluzând resturi silicioase și argiloase. Are o culoare albă sau slab colorată în galben-ocru, în funcție de impurități.

Alb de var *folosit în pictura murală. Detalii în lumină razantă: biserica din Arbore, naos*





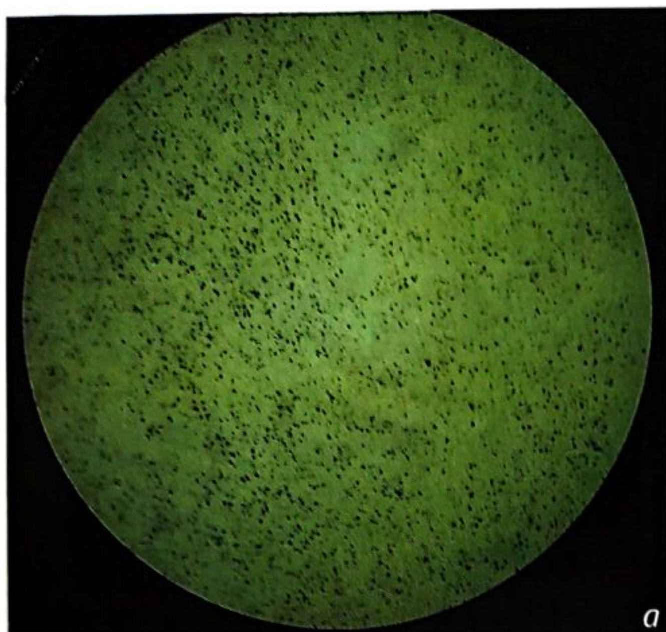


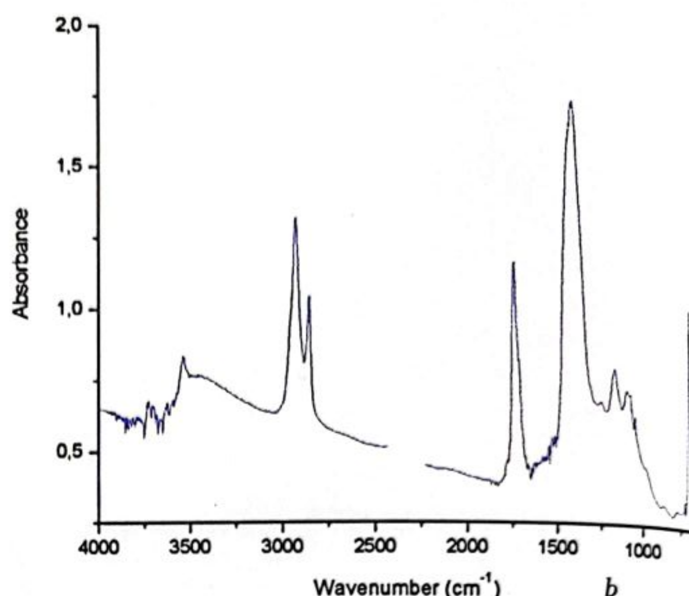
Alb de var *folosit în pictura murală. Detalii în lumină razantă: a. biserica mănăstirii Sucevița, naos; b. biserica din Arbore, naos*

Creta brută se purifică prin spălări repetate și decantări în scopul obținerii unui produs pur, alb. Este perfect stabilă la aer și lumină. Rezistă la alcali dar nu rezistă la acizi, (se descompune cu efervescență). Se amestecă cu orice culoare și are putere de acoperire mică, fiind semitransparentă. Carbonatul de calciu obținut prin precipitare este mult mai fin decât cel natural. Creta se folosește la prepararea grundurilor pentru pictura în tempera și ulei și ca material de umplutură la prepararea unor culori.

Sortimente de cretă: cretă de Meudon, de Paris, de Champagne, de Spania.

Albul de var se obține prin carbonatarea la aer a varului (hidroxid de calciu). C. Cennini descrie în tratatul său de pictură modalitatea obținerii acestui alb pe care-l numește albul *San Giovanni*. Cennini spune că acest alb nu cere un liant când se lucrează în frescă. Fiind net superior celorlalte





tipuri de carbonat de calciu, recomandă introducerea lui în toate culorile deoarece "fără el nu se poate face nimic în frescă". El dă o soliditate culorilor fără să le albească, cum ar face varul necarbonatat. Experiențele au demonstrat că această proprietate se datorează faptului că albul San Giovanni mai conține hidroxid de calciu necarbonatat încă mult timp de la prepararea sa, deci un supliment de liant[14]. Este compatibil cu toți pigmenții în afara celor nerezistenți la var și nu rezistă la mediu acid.

Zugravii de la muntele Athos numeau acest pigment *fard*. Prepararea fardului era practicată curent și de zugravii de biserici din Țările Române și descrisă în Erminii.[15]

Un alt sortiment de alb de var numit *pismit*, era obținut prin pisarea tencuielilor vechi de frescă și se folosea pentru lucrări mai fine, mai delicate (accentuarea luminilor, a părului, a carnației).

3.10.2.2. Alb de plumb (ceruză, alb de argint, alb de Kremnitz, alb de Krems, biacca)

Este cel mai important pigment de plumb. Din punct de vedere chimic este carbonat bazic de plumb, $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$. Albul de plumb se cunoaște din cele mai vechi timpuri. Pliniu, Vitruviu și alți scriitori antici descriu prepararea lui din foi de plumb și oțet. C. Cennini descrie și el această culoare.

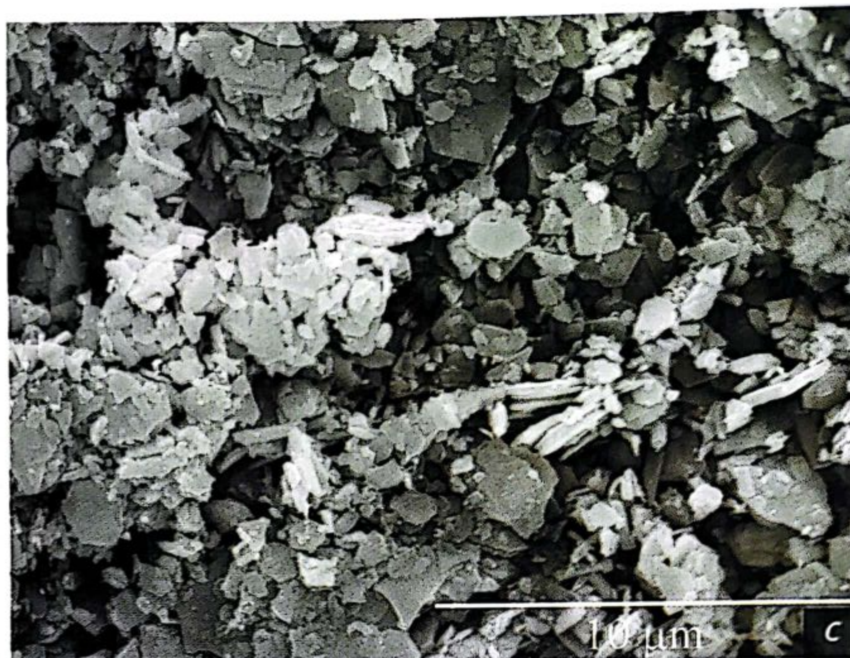
Albul de plumb are o mare putere de acoperire, indicele său de refracție având o valoare ridicată (2,09). Produce un efect sicativ asupra culorilor

[14] Denninger, E., *What is "Bianco di San Giovanni" of Cennino Cennini?*, în Studies in Conservation, 19 (1974), pp. 185 - 187

[15] Gheorghe zugravul scrie în Erminia sa („Iconografia ..." loc. cit. pag 293: „Să știi și aceasta, că la tot lucrul zidului, varul cel uscat la soare se pune în văpsele, edecă pui în minău, pui în prașină, pui în lazur, și în pentru linău, pui în linău, pui în umbră, pui în chilermenzu."

Alb de plumb
a. Pigment alb de plumb, microscopie in câmp intunecat.

b. Spectroscopie FTIR a unui strat pictural conținând alb de plumb și ulei de in.



c. Macrofotografie SEM a pigmentului alb de plumb (pulbere).

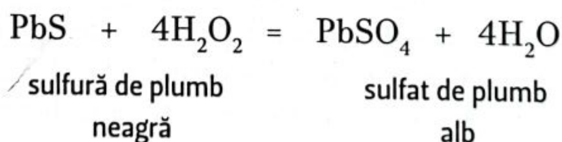
de ulei. Datorită conținutului în hidroxid de plumb saponifică uleiul de in, formând un săpun de plumb (linoleatul de plumb). Acest lucru explică de ce albul de plumb formează un film neporos, tare, omogen, cu putere de acoperire mai mică.

Prin expunere în spații interioare are tendința de a se îngălbeni.

Este sensibil la acțiunea hidrogenului sulfurat din atmosferă, înnegrindu-se (se formează sulfura de plumb, PbS, de culoare neagră). Hidrogenul sulfurat se găsește în cantități mici în atmosferă. Provine din degradarea materialelor organice ce conțin sulf sau din descompunerea bacteriană a aminoacizilor sulfurați aflați în proteinele folosite ca lianți ai culorilor. Se înnegrește, de asemenea, în prezența pigmenților sintetici pe bază de sulfuri, dacă sunt impuri și conțin sulfuri libere (vermion, ultramarin). Înnegrirea nu s-a observat la asocierea albului de plumb cu pigmenții naturali, cinabru sau lapis lazuli.

Sulfura de plumb, neagră, poate fi reconvertită într-o culoare albă, prin oxidarea sa cu apă oxigenată, când se formează sulfatul de plumb de culoare albă, conform ecuației de mai jos:

$$PbS + 4H_2O_2 = PbSO_4 + 4H_2O$$

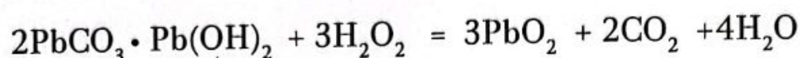


La încălzire, albul de plumb trece în oxid de plumb galben (masicot), iar la temperatură mai ridicată trece în miniu de plumb, roșu-portocaliu.Un alt fenomen de alterare a albului de plumb, ca de altfel și a altor pigmenți pe bază de plumb (miniu, masicot, litargă), constă în oxidarea lor în dioxid de plumb (PbO_2) de culoare brună închisă.

Studii relativ recente[16] au condus la concluzia că alterarea acestor pigmenți de plumb devine posibilă prin acțiunea unor microorganisme asupra mediului pigmenților, cu

[16] Julia P. Petushkova and Natalie N. Lyalikova, *Microbiological Degradation of Lead Containing Pigments in Mural Paintings*, Studies in Conservation, 31 (1986) 65 - 69.

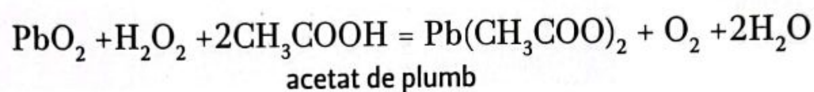
producerea unui agent oxidant (apa oxigenată):



$$2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2 + 3H_2O_2 = 3PbO_2 + 2CO_2 + 4H_2O$$

Examinarea potențialului redox arată că, în condiții normale, este necesar un agent de oxidare puternic. Reacția este favorizată de un mediu alcalin care reduce considerabil potențialul redox. În alte tehnici de pictură, pe panou sau pe pânză, procesul de alterare nu are loc.

Reconversia dioxidului de plumb la alb de plumb s-a efectuat în Italia. Metoda florentină constă în tratarea zonelor alterate cu apă oxigenată și acid acetic. Se formează acetat bazic de plumb care se carbonatează cu dioxidul de carbon din aer[17]. Reacțiile care au loc sunt următoarele:



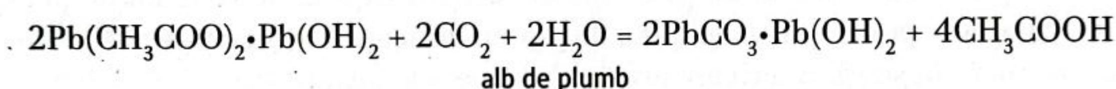
$$PbO_2 + H_2O_2 + 2CH_3COOH = Pb(CH_3COO)_2 + O_2 + 2H_2O$$

acetat de plumb



$$3Pb(CH_3COO)_2 + 2H_2O = 2Pb(CH_3COO)_2 \cdot Pb(OH)_2 + 2CH_3COOH$$

acetat bazic de plumb



$$2Pb(CH_3COO)_2 \cdot Pb(OH)_2 + 2CO_2 + 2H_2O = 2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2 + 4CH_3COOH$$

alb de plumb

Albul de plumb este solubil în acizi, cu efervescență. Datorită masei atomice ridicate a plumbului, pigmentul are un coeficient mare de absorbție a razelor X.

Din cauza toxicității sale ridicate, albul de plumb nu se mai folosește în pictură.

3.10.2.3. Alb de zinc (oxid de zinc, alb de China)

Este un pigment mineral – oxid de zinc, ZnO – obținut prin oxidarea vaporilor de zinc la 950 °C. A fost obținut prima oară în anul 1782 și s-a folosit în pictură după anul 1834. Pigmentul pur este mai luminos decât albul de plumb, dar cu o putere de acoperire mai mică. Nu este toxic. Absoarbe mai mult ulei decât albul de plumb și se usucă foarte greu. Pentru sicativarea albului de zinc se folosește sicativ de cobalt deoarece cel de mangan accelerează îngălbenirea peliculei albe.

Nu rezistă la acizi și la alcali. Nu se înnegrește la hidrogenul sulfurat, sulfura de zinc fiind albă. În prezența umezelii absoarbe dioxid de carbon din aer trecând în carbonat bazic de zinc, cristalin, cu putere de acoperire mai mică și din această cauză trebuie păstrat în vase bine închise. Se poate amesteca cu toate culorile. Se folosește în toate tehnicile de pictură în afară de frescă.

Ca și albul de plumb, albul de zinc saponifică parțial uleiul transformându-l în săpun de zinc. Verniurile ce conțin acizi liberi se saponifică parțial cu albul de zinc, degradându-se. Actualmente este pigmentul alb cel mai mult folosit. Se adaugă în grundurile de cretă

[17] S. Giovannoni, M. Matteini and A. Moles, *Studies and Development Concerning the Problem of Altered Lead Pigments in Wall Painting*, Studies in Conservation 35 (1990) p. 21 - 25. O adaptare a metodei florentine la restaurarea unei picturi murale din Austria a fost publicată de M. Koller, H. Leitner and H. Pschingher, *Reconversion of Alterated Lead Pigments in Alpine Mural Paintings*, în Studies in Conservation 35 (1990) 15 - 20.

pentru a le mări puterea de acoperire. După Slanschi, schelacul nu poate fi folosit pentru izolarea grundurilor cu alb de zinc deoarece se înroșește.

În lumină ultravioletă prezintă o luminiscență galbenă puternică, rezultată în urma absorbției radiației respective și reemisia ei la o lungime de undă mai mare, în spectrul vizibil. Încălzit la temperaturi peste 200 °C devine galben, culoare ce dispare când pigmentul se răcește.

3.10.2.4. Alb de titan (titanox)

Este un pigment alb cu puterea de acoperire de două ori mai mare ca a albului de plumb. Din punct de vedere chimic este dioxid de titan (TiO_2). A fost produs ca pigment în anul 1870, prima fabrică intrând în funcțiune în anul 1916. După anul 1920 s-a folosit curent în pictura artistică.

Din punct de vedere comercial se produc sortimente diverse de dioxid de titan, de *tip rutil* și *tip anatas*[18], care se deosebesc între ele prin structura cristalină și tratamentele suferite pentru îmbunătățirea unor calități cum sunt: puterea de acoperire, gradul de alb, capacitatea de dispersie în lianți, puterea de colorare, rezistența la intemperii, stabilitatea și altele.

Dioxidul de titan de tip rutil, datorită unor calități superioare (puterea de acoperire și puterea de colorare), reprezintă producția cea mai mare de alb de titan.

Un defect major al dioxidului de titan se datorează activității sale fotochimice ce se manifestă mai ales la dioxidul de titan de tip anatas, având drept urmare accelerarea procesului de oxido-reducere a Ti^{4+} la Ti^{3+} și îngălbenirea culorilor de ulei. Este adecvat pentru culori ce nu folosesc uleiul ca liant (acuarele, guașe, pastel și tempere slabe).

Pentru eliminarea acestui defect s-au produs sortimente de dioxid de titan tratate cu compuși de aluminiu, siliciu, arsen, zinc. De asemenea, pentru îmbunătățirea calităților de dispersie s-au făcut tratamente cu substanțe tensioactive, pentru uscare mai rapidă în ulei, cu sicativi.

Este un pigment stabil la agenți chimici, acizi, alcalii și nu este toxic. Absorbția de ulei este de 23 - 25%. Datorită puterii sale mari de acoperire, (indicele de refracție este de 1,94 - 2,09), produsele comerciale conțin un procent ridicat de materiale de umplutură care nu afectează simțitor puterea de acoperire. Printre acestea se numără sulfatul de bariu, sulfatul de calciu, calcita, oxidul de zinc și altele.

3.10.2.5. Litopon

Este un pigment mineral sintetic, un amestec de sulfură de zinc și sulfat de bariu. Diferitele sorturi existente în comerț se deosebesc între ele prin conținutul în sulfură de zinc sau alte adausuri (barită, oxid de zinc, săruri de cobalt). Rezistă la alcali și hidrogen sulfurat, nu rezistă la acizi, nu este toxic.

Sortimentele mai vechi nu rezistă la lumină, având tendința de înnegrire datorită descompunerii fotochimice a sulfurii de zinc. Actualmente se fabrică sortimente rezistente la lumină.Puterea de acoperire este superioară albului de zinc și este cu atât mai mare cu cât pigmentul conține mai multă sulfură de zinc.

---

[18] Rutilul și anatasul sunt două minerale de dioxid de titan.

Este compatibil cu toți lianții (cu excepția celor care conțin rășini acide) și cu toți pigmenții (cu condiția să fie foarte pur, lipsit de sulfuri solubile). Se folosește la prepararea grundurilor.

3.10.2.6. Alb de bariu (barită, baritină, blanc fix, alb permanent)

Este un pigment mineral natural obținut din mineralul baritină sau sintetic (blanc fix), obținut prin precipitarea unei soluții de clorură de bariu cu sulfat de sodiu. Din punct de vedere chimic este sulfat de bariu, $BaSO_4$. Este un material inert, cu greutate specifică 4,3, neafectat de lumină, acizi, baze, căldură, factori atmosferici. Puterea de acoperire este mică. Se folosește ca material de umplutură (filer) în industria culorilor. Produsul sintetic este mai fin decât produsul natural, are o putere de acoperire mai mare decât acesta și se folosește ca suport pentru obținerea unor pigmenți din coloranți organici (culori de lac), precum și la prepararea litoponului, prin coprecipitarea lui cu sulfură de zinc. Este folosit în pictură de la începutul secolului XIX.

3.10.2.7. Caolin (bolus alb, argilă de China,argilă de pipă, argilă de porțelan)

Este un silicat hidratat de aluminiu, natural. Principalul constituent îl reprezintă roca denumită *caolinit* $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, o rocă fină, unsuroasă la pipăit, cu mare putere de adsorbție, stabilă la lumină și inertă din punct de vedere chimic. Puterea de acoperire este mică. Se folosește ca material de umplutură la prepararea culorilor, la zugrăveli. Datorită calităților sale plastice la amestecarea cu apă, se folosește la obținerea porțelanului.

Ocru *folosit în pictura murală. Detalii de la biserica mănăstirii Sf. Ioan cel Nou din Suceava*





3.10.3. Pigmenţi galbeni

3.10.3.1. Ocru

Pigmenţii cunoscuţi sub numele de ocruri, sunt pigmenţi minerali naturali, pământuri sau mai exact argile cu conţinut variabil în oxid de fier hidratat (hidrat feric, $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$). Mineralul de fier, principal, conţinut în ocruri este *goetitul*, $HFeO_2$. Produsele cu un conţinut mai mic în oxid de fier hidratat (12 - 14%) caracterizează ocrurile obişnuite, iar cele cu un conţinut mai ridicat (până la cca. 65%), ocrurile galbene. Conţinutul cel mai ridicat îl are ocrul auriu. Culoarea lor variază şi în funcţie de gradul de hidratare a oxidului şi de impurităţile conţinute (alumină, silice, oxid de mangan). Ocrurile ce conţin oxid de mangan au nuanţe brune. Cele cu conţinut ridicat sunt *ocruri brune*.

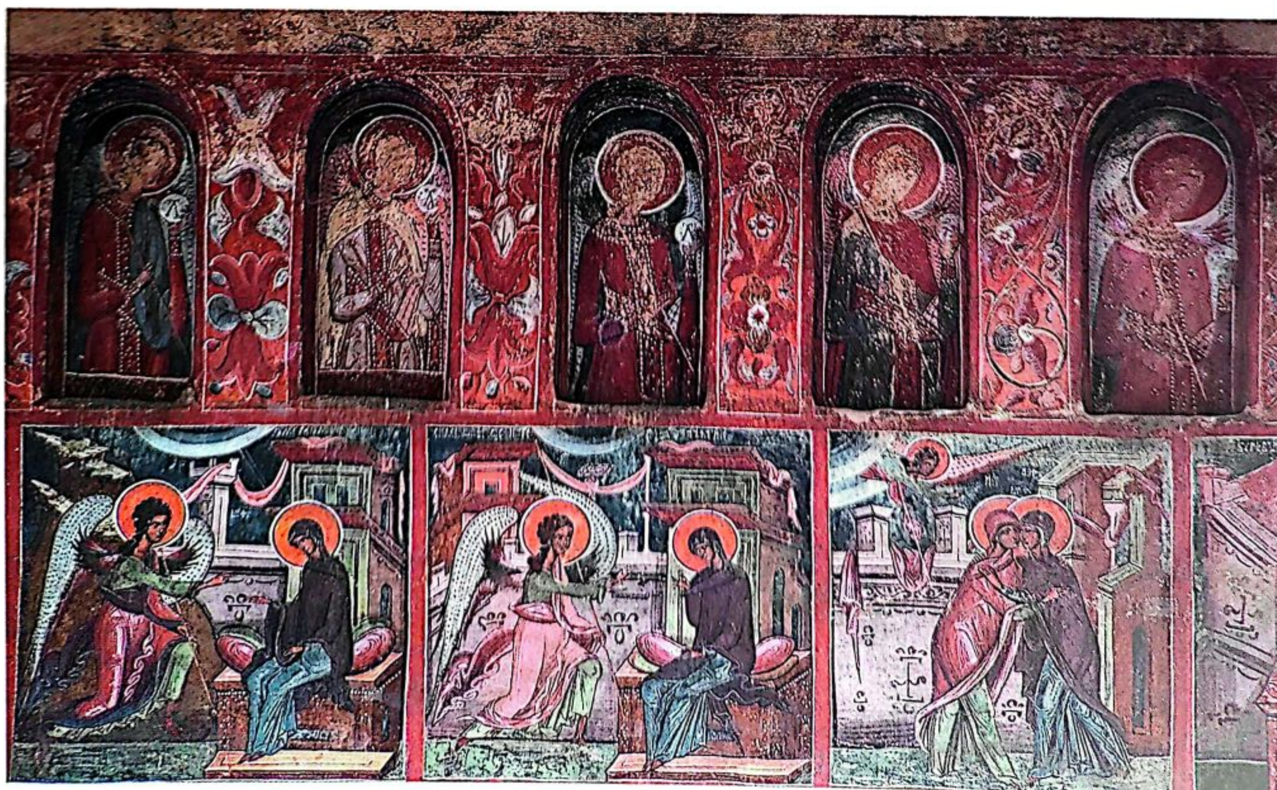
Ocrurile sunt pigmenţi foarte stabili la lumină, la intemperii, la alcali şi acizi diluaţi şi au o bună putere de acoperire. Ocrurile s-au folosit din cele mai vechi timpuri în toate tehnicile de pictură, fiind compatibile cu toţi lianţii şi cu toţi pigmenţii. Prin încălzire, pierd apa şi se închid la culoare, devenind roşii (ocru roşu)[19].

Ocrurile sunt pigmenţi higro-scopici, fapt ce ar putea constitui un neajuns pentru lianţii care nu rezistă la umezeală.

---

[19] Acest fenomen s-a observat la biserica mânăstirii Moldoviţa, în registrele superioare de pe faţada de sud. El a apărut în urma unui incendiu - v. Istudor, I., *Alteration de la couleur observees sur les peintures murales des eglises de Bucovine*, Coloque sur la conservation et la restauration des peintures murales, Suceava, Roumanie, juillet 1977, p. 21 - 25.

Ocru galben alterat. *Biserica mănăstirii Moldoviţa, faţada de sud.*



3.10.3.2. Pământ de Siena (Ghiulbahar)

O varietate de ocru mai transparentă, mai bogată în silice și cu un conținut mic în dioxid de mangan (0,6 - 1,5%), este pământul de Siena. Numele acestui pigment provine de la localitatea Siena, din provincia Toscana, de unde se extrăgea un pigment de bună calitate. Este compatibil cu toți pigmenții și lianții și are o putere de acoperire redusă. S-a folosit în toate tehnicile de pictură din cele mai vechi timpuri. Absorbția de ulei este mare, variind între 70% și 200%.

Prin calcinare trece într-o culoare roșie-brună cu putere bună de acoperire, folosită în pictură sub numele de *Siena arsă*.

3.10.3.3. Oxid galben de fier. Marsuri

Oxidul galben de fier este un pigment mineral sintetic, un oxid de fier hidratat, amorf, de puritate foarte ridicată ($Fe_2O_3 \cdot nH_2O$). În mod natural oxidul galben de fier se găsește în zonele de oxidare a zăcămintelor de fier.

Produsele preparate prin sinteză ce conțin hidroxid feric, hidroxid de aluminiu, gips, se comercializează sub numele de *Marsuri*. Oxidul de fier ca și marsurile sunt pigmenți rezistenți la lumină, la intemperii, acizi, baze. Sunt compatibili cu toți pigmenții și lianții și se folosesc în toate tehnicile de pictură. Prin calcinare se deshidratează căpătând o culoare roșie. Marsurile galbene în funcție de compoziția lor și de temperatura de încălzire, trec în marsuri roșii, violete sau brune.

3.10.3.4. Galben de Neapole (galben de antimoniu, galben de Veneția)

Este un pigment mineral sintetic, un antimoniat de plumb $[Pb_3(SbO_4)_2]$. Culoarea sa variază de la galben sulf la galben portocaliu, în funcție de raportul între oxidul de plumb și cel de antimoniu. Pigmentul este omogen, fin, rezistent la lumină și are o putere de acoperire bună. Nu este afectat de intemperii, acizi, concentrați, baze. La temperaturi ridicate trece într-un brun închis. Fiind un pigment pe bază de plumb este toxic și se înnegrește în prezența hidrogenului sulfurat.



Auripigment, *fragment examinat la microscop, lumina epi-polarizată, 30x*

3.10.3.5. Auripigment (orpiment)

Este un pigment mineral natural sau sintetic, o sulfură de arsen (As_2S_3). A fost folosit încă din antichitate. Este un pigment galben-lămâie, strălucitor, cu putere mică de acoperire. Este stabil la lumină, la intemperii și nu este afectat de acizi diluați și alcali. S-a folosit în Evul Mediu la miniaturi, în tempera și în special în tehnici apoase. Pigmenții pe bază de plumb și cupru pot fi afectați de sorturile sintetice de auripigment care conțin sulfuri libere. Datorită toxicității sale (conține arsen) astăzi nu se mai folosește.

3.10.3.6. Masicot (galben de plumb, sulighen)

Este un pigment mineral sintetic, un oxid de plumb[20](PbO), de culoare galben-lămâie, cunoscut din antichitate. Are o putere bună de acoperire. Nu este afectat de lumină și este sensibil la hidrogenul sulfurat (trece în sulfură de plumb neagră) și la aerul umed, când poate să se carbonateze și să treacă în alb de plumb. S-a folosit în pictura în ulei, în pictura pe metal. Absoarbe puțin ulei și are un efect sicativ asupra acestuia. Fiind un pigment pe bază de plumb este toxic și sensibil la combinarea sa cu pigmenți impuri, care conțin sulfuri libere (caracteristic unor pigmenți de sinteză pe bază de sulfuri). Prin încălzire trece în miniu de plumb. Astăzi nu se mai utilizează.

După unii autori, pigmentul *giallorino* descris de Cennini ar fi galben de plumb (masicot)[21]. Identitatea acestui pigment este însă nesigură[22].

3.10.3.7. Galben de cadmiu

Este un pigment mineral sintetic. Din punct de vedere chimic este sulfură de cadmiu (CdS) și are o culoare ce variază de la galben-lămâie, la portocaliu închis, depinzând de condițiile de preparare, când se obțin produse mai amorfe sau mai cristaline. Multe din varietățile comerciale de galben de cadmiu sunt litopon de cadmiu (amestec de sulfură de cadmiu și de sulfat de bariu). Galbenul de cadmiu are o putere bună de acoperire, un indice de refracție ridicat (2,35 - 2,48). Este solubil în acizi concentrați. La încălzire puternică trece în oxid de cadmiu galben-brun. Absorbția de ulei este de 40%. Nu este toxic și este compatibil cu toți pigmenții[23]. Poate fi folosit în toate tehnicile de pictură.

Galbenul de cadmiu a fost descoperit în anul 1817 de Stromayer și introdus în pictura în ulei în anul 1829. A devenit produs comercial în anul 1846.

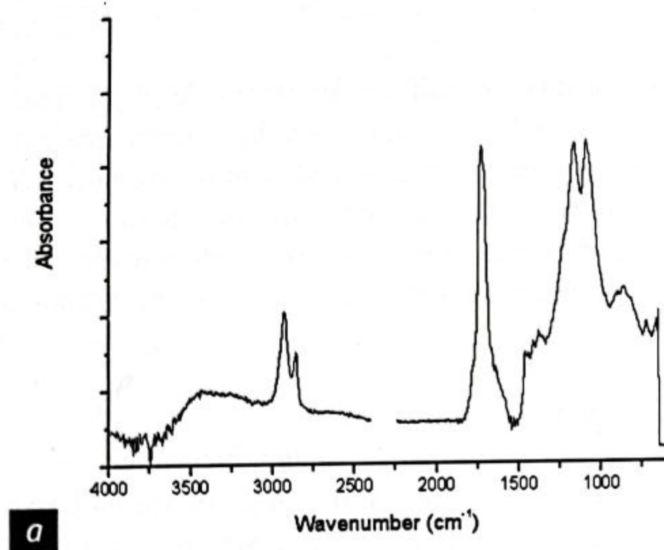
---

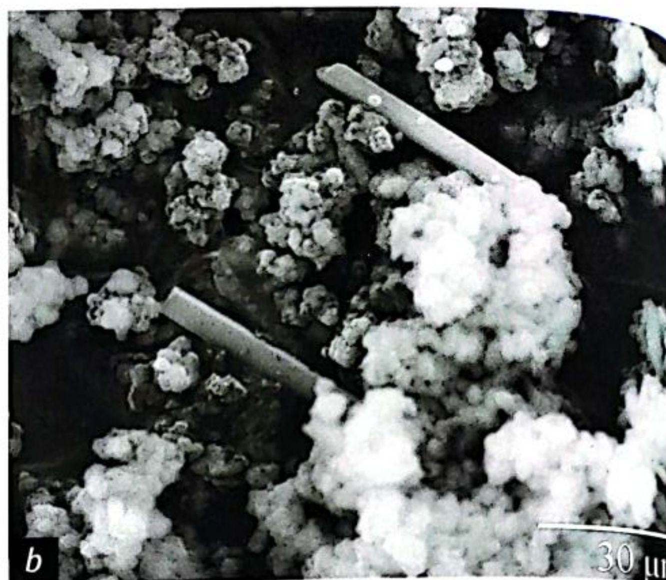
[20] Oxidul de plumb (PbO), cristalizat în sistemul tetragonal, are o culoare roșie și se numește litargă. Oxidul de plumb cristalizat în sistemul rombic are o culoare galbenă și se numește masicot. Prin încălzire la temperaturi > 489 °C, litarga trece în masicot.

[21] Thompson, D. V., *The Materials and Techniqes of Medieval Painting*, London 1956, p. 179 - 180.

[22] Gettens J. R, Stout I.G, *Painting Materials, A Short Encyclopedia*, D. Van Nostrand Company Inc., New York, 1942, p. 133.

[23] După catalogul de pigmenți *Sennelier Paris*, galbenul de cadmiu nu trebuie amestecat cu galben de crom și ceruză.





Galben de crom - *a. Spectroscopie FTIR a unui strat pictural pe bază de galben de crom și ulei de in. b. Macrofotografie SEM a pigmentului galben de crom (pulbere).*

3.10.3.8. Galben de crom (galben Baltimore)

Galbenul de crom este un pigment mineral sintetic, un cromat de plumb ($PbCrO_4$). A fost preparat prima oară de Vauquelin, în anul 1809[24]. Prepararea industrială și comercializarea lui s-a făcut după 1818. Culoarea pigmentului variază de la galben deschis la galben-portocaliu, după mărimea particulelor și a condițiilor de precipitare. Nuanțele deschise mai conțin și sulfat de plumb sau alte săruri insolubile de plumb, iar nuanțele portocalii conțin și cromați bazici de plumb. Nu rezistă bine la lumină (devine brun). Când este amestecat cu alte culori, în special organice, capătă un ton verzui, ca urmare a reducerii ionului cromat (CrO_4^{2-}) la cationul cromic (Cr^{3+}).

Puterea de acoperire este bună. Nu rezistă la hidrogen sulfurat, iar sub influența dioxidului de sulf se descompune în sulfat de plumb și ioni cromici, verzi. Este bun în pictura în ulei, iar în frescă rezistă doar pigmentul portocaliu, cel galben descompunându-se în mediu alcalin. Ca toți pigmenții pe bază de plumb, este toxic.

3.10.3.9. Galben de zinc (galben citron)

Este un pigment mineral sintetic, un cromat de zinc ($ZnCrO_4$). Are o culoare galben-lămâie, nu se înnegrește sub acțiunea hidrogenului sulfurat, nu este toxic și nu rezistă la lumină, tinzând să se înverzească în ulei. Este solubil în acizi diluați și puțin solubil în apă. Puterea de acoperire este redusă. Este compatibil cu toți pigmenții. Nu rezistă în mediu alcalin și în consecință nu se folosește în frescă.

A fost descoperit de Vauquelin în anul 1809 și comercializat după 1850. Se folosește în ulei și acuarelă.

---

[24] După Harley, R. D., *Artists' Pigments*, Butterworths, London, 1970, op. cit. p. 92, mineralul crocoit (cromat de plumb natural) s-a folosit ocazional în pictură, înaintea apariției produsului sintetic.

3.10.3.10. Galben de bariu

Este un pigment mineral sintetic, un cromat de bariu ($BaCrO_4$). Are o culoare galben-deschis, o putere mică de acoperire, nu rezistă la acizi dar rezistă la mediu alcalin. Se remarcă prin rezistența la lumină. În ulei capătă o nuanță verzuie după un timp.

A fost descoperit la începutul secolului al XIX-lea, odată cu ceilalți pigmenți pe bază de crom (Vauquelin, 1809).

3.10.3.11. Galben de stronțiu

Este un pigment mineral sintetic, un cromat de stronțiu ($SrCrO_4$). Are o culoare galbenă, rece, o putere de acoperire mai mare ca a galbenului de bariu. Este solubil în acizi diluați și are o bună rezistență la lumină și la alcalii. În ulei tinde să capete o nuanță verzuie. Este compatibil cu toți pigmenții. A fost descoperit la începutul secolului al XIX-lea, odată cu ceilalți pigmenți galbeni pe bază de crom.

3.10.3.12. Galben de cobalt (aureolin)

Este un pigment mineral sintetic, un cobaltinitrit de potasiu, $[CoK_3(NO_2)_6 \cdot H_2O]$. Este rezistent la lumină, la aer, dar este descompus de acizi și baze și este puțin solubil în apă rece. Puterea de acoperire este redusă. S-a folosit mai mult în acuarelă.

A fost descoperit în anul 1848 de către Fischer, la Breslau, și introdus ca pigment în anul 1861. Astăzi este puțin întrebuințat.

3.10.3.13. Galben de plumb și staniu; galben de plumb, staniu și antimoniu

Galbenul de plumb - staniu este un pigment mineral sintetic folosit frecvent în pictura europeană înainte de anul 1750, dată după care se pare că nu a mai fost folosit ca pigment. Este un oxid de plumb și staniu (Pb_2SnO_4). O altă varietate mai puțin frecventă are formula $PbSnO_3$[25].

Un alt pigment *galben conținând plumb, staniu și antimoniu* a fost folosit în secolele XVI și XVII, în picturi în ulei, tempera și în frescă[26].

3.10.3.14. Galben de nichel și titan

Este un pigment mineral sintetic, descoperit în secolul XX în Statele Unite. Este un titanat de nichel ($TiO_2 \cdot NiO$). Are o culoare galbenă, rece și este un pigment rezistent la lumină, la acizi, baze, agenți atmosferici, compatibil cu toți pigmenții și lianții. Puterea de acoperire este moderată.

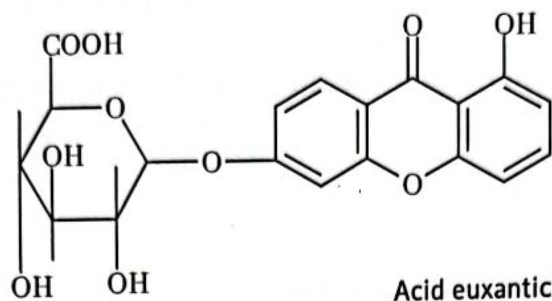
---

[25] Galbenul de plumb-staniu este adesea citat în textele vechi, în Italia, cu termenul de *giallorino*, iar în țările flamande cu numele de massicot. Un studiu cronologic a fost publicat de Martin E., Duval R. A., *Les deux variétés de jaune de plomb et d étain, Etude cronologique*, în Studies in Conservation, 35 (1990) 117.

[26] Santamaria, U., Moioli, P., Seccarnni, C., *Some Remarks on Lead-Thin Yelowl and Naples Yellow*, in Art et Chemie, la Couleur, 1-er Congres International Art et Chemie, Paris 16 september 1998, Actes du Congres, CNRS Edition, p. 38 - 42.

3.10.3.15. Galben de India (piuri)

Este un pigment natural de origine organică respectiv sarea de magneziu a acidului euxantinic. A fost obținut în India din urina vacilor hrănite cu frunze de mango.



Acid euxantic

Are o culoare galbenă-aurie până la portocaliu, foarte frumoasă, rezistentă la lumină, nerezistent la alcali și acizi. Are o putere de acoperire mică și este compatibil cu toți pigmenții și cu toți lianții, în afara celor alcalini. Din anul 1921 comercializarea lui a încetat, ca urmare a interzicerii hrănirii vacilor cu frunze de mango de către guvernul indian. Se înlocuiește cu produsul sintetic sau cu alți coloranți de sinteză. Poate fi folosit în ulei sau acuarelă.

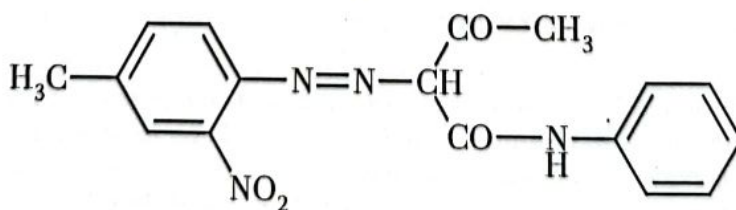
3.10.3.16. Gamboge (guma gutti)

Este o rășină naturală secretată de mai multe specii de arbori din genul Garcinia, care cresc în India și Ceylon. A fost în principal o culoare de apă pentru acuarele sau pentru verniuri de alcool, lac pentru aur și adeziv pentru aurirea pe pergament și hârtie. Amestecată cu albastru de Prusia sau indigo se obține un verde pentru acuarelă. S-a folosit și în ulei și este o culoare destul de stabilă. În acuarelă este mai puțin stabilă și se decolorează la soare.

3.10.3.17. Galbenul de Hansa (galben veritabil, galben permanent, galben solid)

Este numele generic pentru o serie de pigmenți organici monoazoici, fiind cei mai utilizați pigmenți galbeni de sinteză, rezistenți la lumină, la acizi, la alcalii, la factorii atmosferici. Este compatibil cu toți lianții și pigmenții și are o putere de acoperire mai bună în tehnici apoase decât în ulei.

Pigmentul, cunoscut sub numele de Hansagelb G și notat PY-1 (11680) are formula următoare:



galbenul de Hansa





Ocru roșu - *a. fragment prelevat de la biserica mănăstirii Voroneț, „Arborele lui Ieseu", examinare la microscop, lumina epi-polarizată, 80x; b. biserica mănăstirii Sucevița, fațada de sud.*

3.10.4. Pigmenți roșii

3.10.4.1. Ocru roșu

Este un pigment mineral natural, o argilă pigmentată cu oxid de fier anhidru (Fe_2O_3). Conținutul în oxid de fier variază între 15% și 50%.

Ocru roșu este un pigment foarte stabil la lumină și la intemperii, nu este afectat de alcalii, iar acidul clorhidric îl dizolvă numai la cald, lăsând un rezidiu silicios. Are o putere bună de acoperire și se usucă bine în ulei. La calcinare se mai închide puțin la culoare. Este compatibil cu toți pigmenții și lianții și s-a folosit în toate timpurile și în toate tehnicile de pictură.

Există mai multe sorturi de ocruri roșii ce poartă numele regiunilor de extracție. Astfel *pământul de Pozzuola* este un pigment de origine vulcanică, folosit în special în frescă unde face o priză foarte bună cu varul. *Bolusul armenesc* sau *bolus roșu* este o argilă roșie foarte fină, folosită în special pentru prepararea grundurilor în vederea aplicării foiței de aur și la prepararea polimentului.

Un ocru roșu de calitate se extrăgea în Evul Mediu de lângă orașul Sinope din Asia Mică, localitate ce a dat numele pigmentului *roșu de Sinope*. Cu această culoare se executau pe tencuiala brută (arriccio) schițele scenelor ce urmau să fie pictate în frescă, culoare ce a dat ulterior numele de *Sinopia* acestor schițe.

Ocruri roșii de asemeni foarte rezistente, se obțin și prin calcinarea ocrurilor galbene. În funcție de temperatură, de compoziție și de natura impurităților capătă nuanțe diferite, de la roșu-oranj, la roșu-cărămiziu și roșu-brun.

3.10.4.2. Pământ de Siena ars

Este un pigment mineral provenit prin calcinarea pământului de Siena și are compoziția chimică a sienei din care a provenit, dar fără apa legată chimic. Are o culoare roșie cu nuanțe gălbui sau maronii. Este compatibil cu toți pigmenții și lianții și are o putere de acoperire moderată.

3.10.4.3. Oxid roșu de fier

Este un pigment mineral natural sau sintetic. Produsul natural, mineralul *hematit* (Fe_2O_3), are o culoare roșie-închisă, cu nuanță violacee. Pigmentul roșu oxid este foarte rezistent la lumină, la agenți atmosferici, la alcali și la acizi și are o mare putere de acoperire. A fost folosit în toate tehnicile de pictură din cele mai vechi timpuri. Produse de calitate se exploatează îndeosebi în Spania (conține peste 80% oxid de fier), în India (*roșu indian*) și în Iran (zăcăminte cu peste 70% oxid de fier se găsesc în zona golfului Persic). Un roșu oxid de fier cu o nuanță violacee este cunoscut sub numele de *Caput mortum*.

Pigmenți roșii de oxid de fier se produc și prin calcinarea sărurilor de fier. Au o mare putere de acoperire și sunt cunoscuți sub numele de *marsuri roșii*. Sunt stabili la aer, la lumină și sunt compatibili cu toți pigmenții și lianții.

Există în comerț numeroase produse cu nuanțe diferite, ce conțin adausuri de gips sau cretă, cunoscute sub denumiri ca *roșu englez* (chilermeniu) sau *roșu venețian*, pigmenți cu o mare putere de acoperire.

Cinabru - *a. fragment prelevat de la biserica mănăstirii Sucevița, altar, examinare la microscop, lumină epi-polarizată, 50x; b. fragment provenit din săpături arheologice, fosta biserica a mănăstirii Putna, examinare la microscop, lumină epi-polarizată, 50x*



Cinabru, *biserica mănăstirii Sucevița, altar*

3.10.4.4. Cinabru (chinovar, vermillon)

Cinabrul este un pigment mineral natural sau sintetic, o sulfură de mercur, (HgS), cunoscut de chinezi, greci și romani. Este menționat de Pliniu sub numele de *minium*, denumire atribuită ulterior oxidului roșu de plumb (miniu de plumb). Romanii îl extrăgeau din minele din Almaden (Spania) și constituia un monopol de stat. S-a folosit în pictura murală de la Pompei[27]. Sulfura de mercur sintetică a fost preparată prin procedee pe cale uscată (prin încălzirea mercurului cu sulf, în anumite condiții) de chinezi, de alchimiștii arabi (Geber, sec. VIII - IX). În Europa Evului Mediu circulau numeroase rețete de fabricare, iar Cennino Cennini vorbește în tratatul său de cinabru ca "un pigment artificial preparat chimicește în alambic"[28].

Începând din secolul al XVIII-lea se prepară cinabru și prin metode pe cale umedă (industrial din 1785), metode după care se prepară și astăzi. Produsul artificial se comercializează sub numele de *vermillon*.

---

[27] Barbet, A. L'emploi des couleurs dans la peinture murale romaine antique, în Pigments et Colorant de l'Antiquité et du Moyen Age, Colloque International du CNRS, Paris, 1990, p. 257.
[28] Cennini, C., Tratat de Pictură, Ed. Meridiane, București, 1977, cap. XL, p. 59 - 60.



Cinabru alterat
a. stratigrafie examinată la microscop, lumină epi-transmisă, 100x, prelevare de la biserica mănăstirii Sucevița, turlă.

b., c. Detalii pictură murală, biserica mănăstirii Sucevița, naos, glaful ferestrei. Cinabru alterat în metacinabru, în diferite grade, în funcție de distanța de la sursa de lumină - apropierea de fereastră.

Cinabrul este unul din cei mai grei pigmenți (masa specifică 8,29). Are o culoare roșie intensă cu o mare putere de acoperire. Este rezistent la acizi și alcali, dar nerezistent la lumina solară, tinzând să se înnegrească (fenomen descris în erminii). Are loc un proces fizic prin care cinabrul de culoare roșie, cristalizat în sistemul hexagonal, trece în metacinabru de culoare neagră, cristalizat în sistemul cubic sau amorf (fenomen de polimorfism). S-a observat că pigmentul obținut prin metode umede se înnegrește mai ușor decât pigmentul preparat pe cale uscată sau decât cel natural, probabil datorită impurităților[29].

Roșul cinabru, datorită culorii sale foarte intense, s-a folosit mult în toate tehnicile de pictură. Datorită lipsei de rezistență la lumină, acest pigment nu se utilizează în pictura murală exterioară. Fenomenul de modificare a culorii cinabrului a fost observat și în pictura murală din România la biserica mânăstirii Sucevița[30].

Un caz interesant de alterare a cinabrului a fost observat în pictura murală a capelei bisericii evanghelice din com. Hărman, jud. Brașov [31] unde pictura a fost văruită. Pe stratul de văruială au apărut colorate în negru-cenușiu siluetele picturii de dedesubt, numai acolo unde culoarea respectivă a fost realizată cu roșu cinabru. Petele negre conțin metacinabru și provin din cinabru folosit la pictură. O ipoteză pentru formarea acestor pete ar fi migrarea cinabrului din stratul de culoare în stratul de văruială și alterarea lui sub influența luminii solare. Nu s-a putut stabili dacă cinabrul a fost alterat înainte de văruire și a migrat ulterior în văruială ca metacinabru. Confirmarea uneia sau alteia din ipoteze se poate face cu prilejul restaurării picturilor.

[29] Gettens, J. R., Staut, L. G., op. cit., p. 172.
[30] Istudor, I., Roșu, G., *Un fenomen de alterarea pigmentului roșu cinabru în pictura murală a bisericii mânăstirii Sucevița*, Buetinul Centrului de Restaurare - Conservare, Iași, nr. 3, 2004.
[31] Istudor, I. *Considerații tehnice asupra unor picturi murale din Romania*, în Revista Monumentelor Istorice, anul LXXII, 2001-2003, p. 80.


b


c

Este compatibil cu toți pigmenții și lianții. Înnegrirea unor pigmenți pe bază de plumb sau cupru în amestec cu acest pigment, este determinată de impuritățile din produsele de sinteză impure, fenomenul nefiind observat la cinabru natural. Prin încălzire, sublimă la temperatura de 580 °C. Astăzi a pierdut din importanța de altădată, fiind înlocuit cu roșu de cadmiu. Pigmentul roșu cinabru fiind un pigment mai scump a fost falsificat cu miniu de plumb. Această practică a fost descrisă de Gheorghe zugravul în erminia sa din 1841[32].

Amestecarea lui cu roșu oxid (hematit) s-a practicat în antichitate[33].

3.10.4.5. Miniu de plumb (roșu Saturn, roșu de plumb)

Este un pigment mineral sintetic, un oxid de plumb (Pb_3O_4), de obicei fiind formulat ca plumbat de plumb $PbO_2 \cdot 2PbO$.

Se obține prin încălzirea ceruzei sau litargei la 480 °C. La temperaturi mai ridicate miniul trece din nou în litargă. Are o culoare roșie-oranj, strălucitoare, cu o bună putere de acoperire. Este foarte fin și poate exista în formă cristalină sau amorfă, după condițiile de fabricație. Are o greutate specifică mare (8,8 - 9,0) și un indice de refracție ridicat (2,46).

Nu rezistă la acizii și la alcalii concentrați și nici la acțiunea hidrogenului sulfurat. Nu este stabil la lumină și la aer, tinzând să devină brun închis deoarece trece în dioxid

---

[32] Ghenadie, Iconografia ..., p. 293: "Să știi și aceasta o frate zografe: de vei voi ca să nu mai înegrească chinovarul pre zidul proaspăt, ascultă să nu mai lucrezi chinovar pisat din târg, că negutătorii amestecă minău în chinovar, ca să tragă greu la cumpănă, și minăul se face din plumb, și înnegrește în opt ciasuri, puindu-se pre zid, ci ascultă: ia piatră țînober și o pisează bine, și apoi lucrezi cu aceasta, și vei vedea, că nu numai că nu va înegri, ci și fața lui este cu deosebire de a celui pisat din târg."

[33] Barbet, A. loc. cit.





Miniu de plumb *folosit în pictura murală de la biserica mare a mănăstirii Hurezi la blicuri, peste roșu cinabru.*

de plumb (PbO_2), fenomen observat pe multe picturi murale în frescă din România.

Cennino Cennini spune în tratatul său de pictură că „miniul este bun pe panou, deoarece pe zid, de cum vine în atingere cu aerul, se înnegrește și își pierde culoarea"[34]. Cauzele alterării miniului de plumb ca și a altor pigmenți de plumb, au fost prezentate în cazul pigmentului alb de plumb (v. Partea a II-a, cap. 3.10.2.2). Reconversia dioxidului de plumb în miniu în condițiile unei picturi, nu a fost realizată.

Este compatibil cu toți pigmenții, chiar cu cei pe bază de sulfuri, dacă nu conțin sulfuri libere. Absorbția de ulei este mică, 5 - 8% și are un efect sicativ pronunțat asupra acestuia.

S-a folosit mult în diferite tehnici de pictură, în miniaturi și în pictura murală. Actualmente se folosește foarte puțin în pictura artistică.

3.10.4.6. Roșu de cadmiu

Este un pigment mineral sintetic, o sulfoseleniură de cadmiu [CdS(Se)]. Se obține în diferite nuanțe de roșu după raportul între reactanți (sulfat de cadmiu, sulfură de sodiu, seleniu sau seleniură de sodiu). Pigmentul pur este rezistent la lumină, stabil la aer și în amestec cu alte culori. Are o bună putere de acoperire. Se folosește în toate tehnicile de pictură, strălucirea cea mai mare o are în ulei.

---

[34] Cennini, C., op. cit., cap. XLI, *Despre natura unui roșu care se numește miniu*, p. 60.

Actualmente înlocuiește vermilionul și miniul de plumb fiind pigmentul roșu folosit cel mai mult alături de pigmenții roșii pe bază de fier.

După anul 1910 a început producția comercială a unui roșu de cadmiu deschis, iar după anul 1920, apare o varietate de culoare mai închisă.

Din anul 1926 se comercializează și *litoponul de cadmiu*, o sulfoseleniură de cadmiu ce conține și sulfat de bariu, cu proprietăți asemănătoare cu roșu de cadmiu.

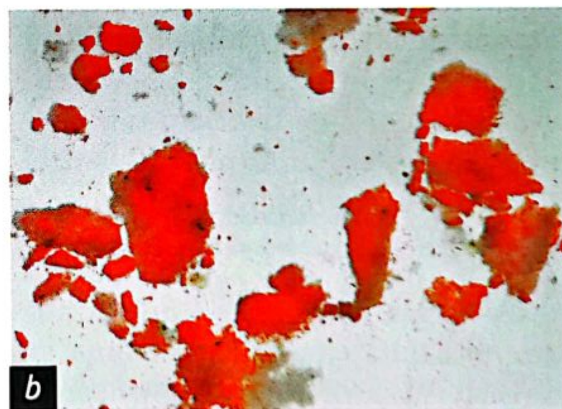
3.10.4.7. Roșu de crom

Este un pigment mineral sintetic, o pulbere cristalină roșie cărămizie de cromat bazic de plumb [$PbCrO_4 \cdot Pb(OH)_2$]. Are o putere de acoperire bună, este stabil în condiții obișnuite la lumină, compatibil cu toți pigmenții și lianții și este sensibil la acțiunea hidrogenului sulfurat, (tinde să se înnegrească ca toți pigmenții pe bază de plumb).

Descoperit în anul 1809 de Vauquelin, s-a utilizat ca pigment de la începutul secolului al XIX-lea. Actualmente nu se mai folosește în pictura artistică.

Miniu de plumb și miniu de plumb alterat - *a. detaliu pictură murală, biserica din Arbore, pronaos; b. biserica mănăstirii Dragomirna, praf examinat la microscop, lumină epi-polarizată, 80x; c. fragment prelevat de la biserica din Fălmăcel, Sibiu, examinare la microscop, lumină epi-polarizată, 50x*







3.10.4.8. Roșu de molibden (molybdate orange)

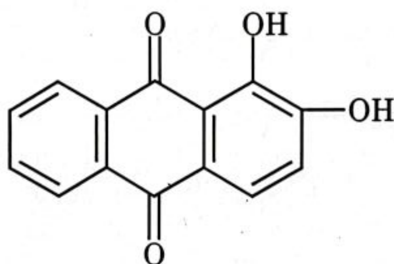
Este un pigment mineral sintetic, un amestec izomorf de cromat, molibdat și sulfat de plumb ($7PbCrO_4 \cdot 2PbSO_4 \cdot PbMoO_4$), cristalizat în sistemul tetragonal. Are o culoare roșie-portocalie foarte vie și are o bună putere de acoperire. Este instabil la acizi și la alcali. Se produce după anul 1935. Nu s-a folosit în pictura artistică.

3.10.4.9. Realgar

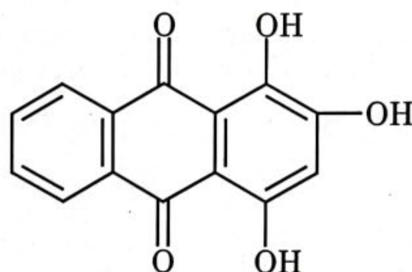
Este un pigment mineral, natural, o sulfură de arsen (As_2S_2), ce se găsește asociat cu auripigmentul în zăcăminte hidrotermale. Are o culoare roșie-orange asemănătoare cu a miniului de plumb și a fost descris de Pliniu sub numele de *sandarac*. Are aceleași proprietăți cu auripigmentul și s-a folosit foarte puțin, în miniaturi și manuscrise. Sub influența luminii tinde să treacă în auripigment. Astăzi nu se mai folosește.

3.10.4.10. Roșu de garanță (lac de garanță, crimson lake, Madder lake)

Lacul de garanță este un pigment preparat dintr-un colorant, *alizarina*, extras din planta *Rubia Tinctorum*, cunoscută sub numele de roibă sau garanță, ce se cultiva în Grecia, Franța, Italia, Asia Mică. Roiba conține alizarină (1,2 dihidroxiantra- chinonă, $C_{14}H_8O_4$) și puțină *purpurină* (1,2,4 trihidroxiantrachinonă), sub forma unui glucozid (o combinație cu glucoza). Se extrăgea din plantă prin fermentare și hidroliză enzimatică sau hidroliză acidă (cu acid sulfuric diluat).

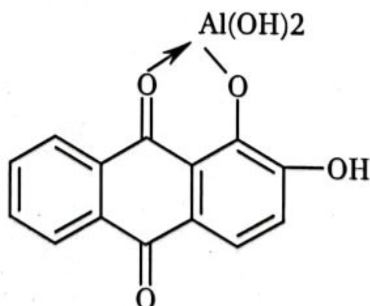


1,2 dihidroxiantrachinona
alizarina

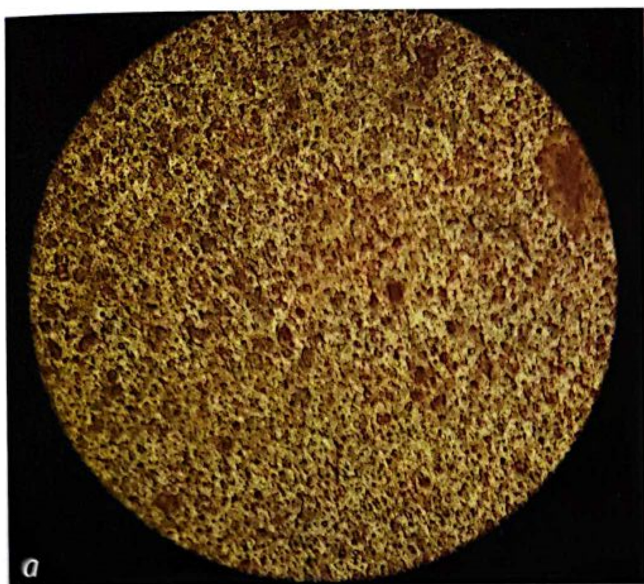


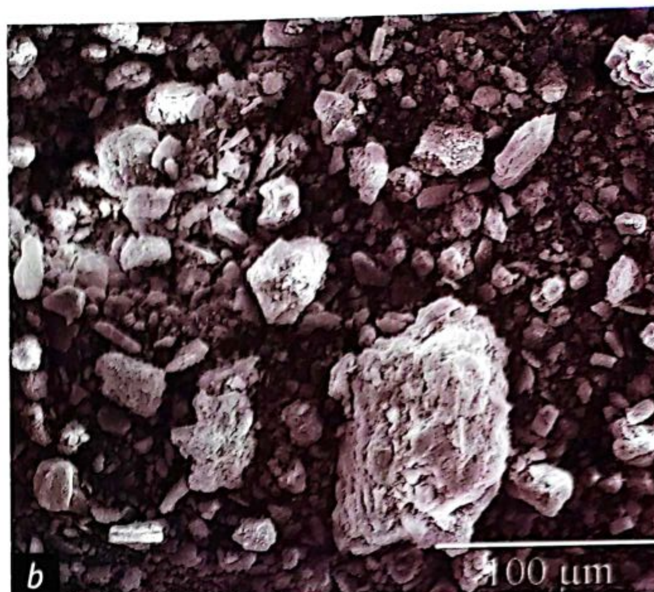
1,2,4 trihidroxiantrachinona
purpurina

Alizarina formează cu hidroxidul de aluminiu sau cu alaunul, lacuri colorate intens, care precipită cu alcali. Se obține o culoare roșie, vie, cunoscută și sub numele de *roșu turcesc*. Cu săruri de crom formează lacuri violet-brune. Lacurile sunt combinații chelatice pe care le formează alizarina cu ionii acestor metale, datorită prezenței grupelor CO și OH din poziția α.



Combinația chelatică între alizarină și ioni de aluminiu





Roșu de garanță - *a. fotografie la microscop a unui strat pictural conținând roșu de garanță și ulei de in. b. macrofotografie SEM a pigmentului roșu de garanță.*

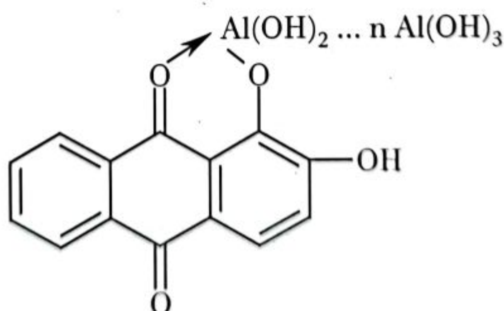
Unii cercetători consideră că lacurile pe care le formează alizarina cu hidroxidul de aluminiu (de exemplu), este un proces de adsorbție fără formarea unei combinații chimice. Deoarece pentru ambele mecanisme există dovezi experimentale, se admite că ele au loc în paralel.

Se formează un alizarinat de aluminiu bazic adsorbit pe suprafața hidroxidului de aluminiu în exces.

Purpurina formează lacuri galbene-portocalii și nu există în alizarina sintetică. Din această cauză produsul natural are o culoare mai caldă decât produsul de sinteză.

Prezența sau absența purpurinei în culorile de garanță, reprezintă un criteriu de stabilire a provenienței naturale sau sintetice a culorii respective

Structura chimică a alizarinei a fost efectuată în anul 1866 de către Graebe și Lieberman, care o sintetizează în 1868, fiind primul colorant natural obținut prin sinteză.



Lacul de garanță

Comercializarea ei s-a făcut din 1871. Garanța a fost utilizată de greci, romani și egipteni în special pentru colorarea textilelor. La o mare dezvoltare a ajuns cultivarea ei în India, iar în Evul Mediu în Europa, în sudul Franței, Flandra, Germania. Apariția alizarinei de sinteză a însemnat declinul culturilor de garanță. Lacul de garanță este solubil în alcali diluați când formează o colorație roșie. Deși instabil la

lumină roșul de garanță este considerat cel mai stabil pigment obținut din coloranți organici. În ulei se usucă greu, necesitând adăugarea de sicativ. Fisurează când este aplicat în straturi mai groase. Puterea de acoperire este mică. Se folosește puțin în ulei, tempera, acuarelă[35].

Un alt lac colorat pe bază de alizarină este și *craplacul.* Acesta se obține prin fierberea suspensiei apoase de alizarină cu acetat de aluminiu și acetat de calciu.

3.10.4.11. Roșu toluidin

Este numele generic pentru o serie de pigmenți organici roșii, monoazoici, sintetizați în Germania la începutul secolului XX. Unul din aceștia (o-nitro-p-toluen-azo-ß-naftolul), are o bună rezistență la lumină, la căldură, este insolubil în apă, solubil în alcool la cald. Se poate folosi în toate tehnicile de pictură, în afară de frescă. Are o mare putere de colorare și se întrebuințează pentru obținerea unor pigmenți roșii (roșu helios), a unor imitații (vermillion de China substituit), sau ca *toner* pentru a corecta intensitatea coloristică a altor pigmenți conform standardelor respective.

3.10.4.12. Roșu lithol

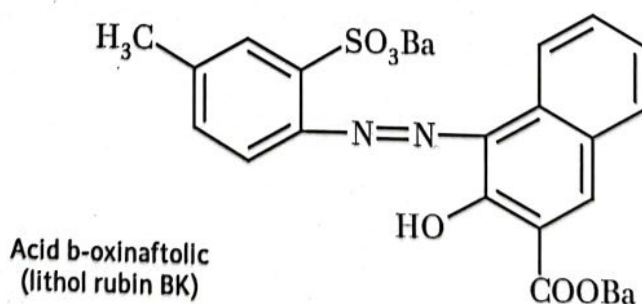
Roșul lithol este un pigment organic roșu cu nuanțe albăstrui, monoazoic, cu formula $C_{20}H_{14}N_2O_4S$ (1-sulfo-ß-naftalen-azo-ß-naftol), precipitat pe un suport mineral (cretă, barită). Folosit ca pigment sau ca toner. Este stabil la lumină și căldură.

3.10.4.13. Roșu para (PR1 – 12070)

Este unul dintre cei mai vechi pigmenți organici azoici, cu formula $C_{16}H_{11}N_3O_3$ (p-nitrobenzen-azo-ß-naftol). A fost obținut la sfârșitul secolului al XIX-lea. În prima jumătate a secolului XX a fost înlocuit cu pigmenți roșii sintetici mai stabili.

3.10.4.14. Lithorubin BK

Este un pigment azoic, roșu, obținut din acid ß-oxinaftolic (BON) și acid 4 amino-toluen-3 sulfonic și se folosește pentru colorarea emulsiilor acrilice [index PR57 (15850)].



Acid b-oxinaftolic
(lithol rubin BK)

---

[35] După Slanschy B. (Technika Malby, *Pruzkům A Restaurová Obrazů*, Státni Nakladatelstvi Krásné Literaturi, Hudby a Uměrri, Praha, 1956 loc. cit. vol. 1), lacurile de garanță se decolorează în amestec cu pigmenții albi, de zinc, plumb și titan, precum și cu ocrurile.

3.10.5. Pigmenți bruni

3.10.5.1. Umbră naturală și umbră arsă (umbră de Cipru)

Este un pigment mineral natural, o argilă similară ocrurilor, însă de o culoare caldă roșie-brună cu un ton ușor verzui. Conține în principal oxid de fier hidratat (mineralul göetit) și dioxid de mangan în proporție de 8 - 16%, mai mare ca a ocrurilor. Denumirea de umbră provine de la vechea provincie romană Umbria, de unde erau extrase aceste pământuri. Una din cele mai bune umbre este cea de Cipru. Se mai găsește în Anglia, Franța, Germania.

Are o bună putere de acoperire, este rezistentă la lumină, la alcali și acizi diluați și este compatibilă cu toți pigmenții și lianții. Datorită conținutului în mangan are proprietăți sicative asupra uleiurilor. Pe această proprietate se bazează folosirea umbrei în amestec cu alte culori care nu se usucă bine.

Absoarbe ulei până la 80%, din care cauză filmele respective au tendința de a se închide la culoare în timp și să crape. Nu s-a folosit în Europa înainte de secolul al XV-lea[36]. Se poate înlocui cu amestecuri de ocruri diverse, siena naturală și arsă și negru de cărbune. Nuanțele de brun obținute sunt cunoscute sub denumirea de *oxu*[37].

Prin calcinare, umbra se deshidratează, oxidul de fier hidratat trece în oxid de fier anhidru închizându-se la culoare. Noul produs este cunoscut sub numele de *umbră arsă.*

3.10.5.2. Brun Van Dike (pământ de Cassel, pământ de Colonia)

Este un pigment organic brun ce provine din substanțe pământoase, bituminoase sau bogate în lignit sau cărbune brun. Conține 90% substanțe organice, restul fiind format din silice, alumină, fier etc. Sorturile cele mai bune provin din Germania, de lângă localitățile Cassel și Köln (Colonia). Numele provine de la artistul care l-a folosit în lucrările sale.

Are o nuanță brun-roșcată, caldă și este parțial transparent în ulei. Se folosește pentru glasiuri și la colorarea lemnului. Prin încălzire arde lăsând o cenușă gri. Se dizolvă în hidroxid de sodiu și dă o soluție brună. Nu este stabil la lumină (căpătând o culoare cenușie). Pigmentul se pare că se dizolvă în ulei și verniu, formând pete. S-a folosit la sfârșitul secolului al XVII-lea și începutul secolului al XVIII-lea.

3.10.5.3. Pământ verde ars

Este un pigment mineral ce provine prin calcinarea pământului verde. Are loc o oxidare a oxidului feros, de culoare verde, în oxid feric de culoare roșu închis, nuanța rezultată în final fiind o culoare brună. Are o putere de acoperire moderată, este rezistent la lumină, la agenți atmosferici, la alcali și este compatibil cu toți pigmenții și lianții.

---

[36] Thomson, V. D., *The Materials and Techniques of Medieval Painting*, George Allen & Unwin LTD, London, 1956, p. 88 - 89.

[37] Petresco, C., *L'art de la Fresque*, Le Franc, Paris, 1932, p. 89

3.10.5.4. Asfalt (bitum natural)

Asfaltul este o rocă naturală de culoare neagră-brună, amorfă, existentă în stare liberă sau adsorbită în roci poroase (asfaltite).

Este un amestec de hidrocarburi mixte nafteno - aromatice și parafino-aromatice, cu greutate moleculară mare (în jur de 1000), care conțin oxigen, sulf și azot. Se găsesc în stare solidă sau semisolidă în Trinidat, Caucaz și pe malurile Mării Moarte. Cel mai mult folosit în pictură este asfaltul de Siria. Întrebuințarea lui datează din secolul al XVI-lea. După Doerner[38], a fost folosit de Rembrandt ca brun de glasiu. Este neafectat de acizi și alcalii și absoarbe cca. 150% ulei, în care este parțial solubil. Este solubil în hidrocarburi aromatice, esență de terebentină, sulfură de carbon. Cu uleiurile sicative formează soluții coloide care se usucă lent sau deloc determinând o serie de defecte picturilor respective. Nu este afectat de lumină, dar se decolorează când este în strat subțire, la o expunere puternică. Picturile lucrate cu asfalt au avut de suferit din cauza craclurilor ce prezintă o structură caracteristică, precum și datorită tendinței de dislocare lentă, pe timp călduros. Nu se recomandă folosirea asfaltului în pictura în ulei[39].

3.10.5.5. Bistru

Este un pigment de culoare brună, obținut din gudroanele de la distilarea uscată a lemnului. Are o compoziție asemănătoare cu cea a asfaltului. Se amestecă uneori cu ocru roșu pentru a-i da un ton mai cald. S-a folosit în acuarelă, la ilustrarea cărților și ca brun de glasiu. Astăzi nu mai are importanță.

3.10.5.6. Mumia

Este un pigment brun, bituminos, preparat din rămășițele mumiilor egiptene care au fost îmbălsămate cu asfalt. În decursul timpului părțile volatile din asfalt s-au volatilizat, reziduul fiind folosit ca pigment. Nu are rezistență bună la lumină. A fost folosit în pictura în ulei în secolul al XVI-lea. Actualmente nu mai este produs.

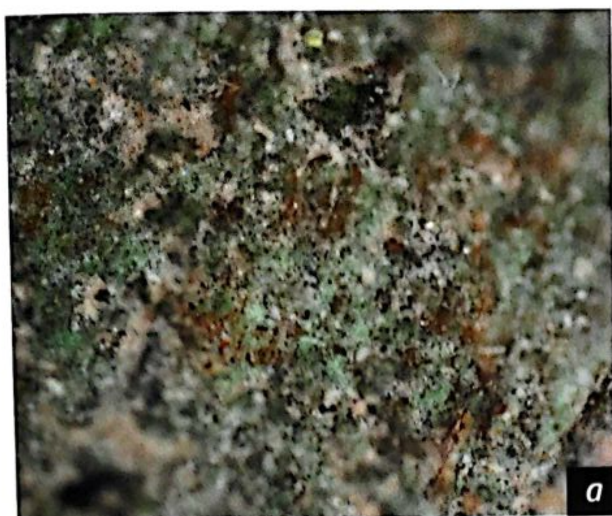
3.10.5.7. Sepia

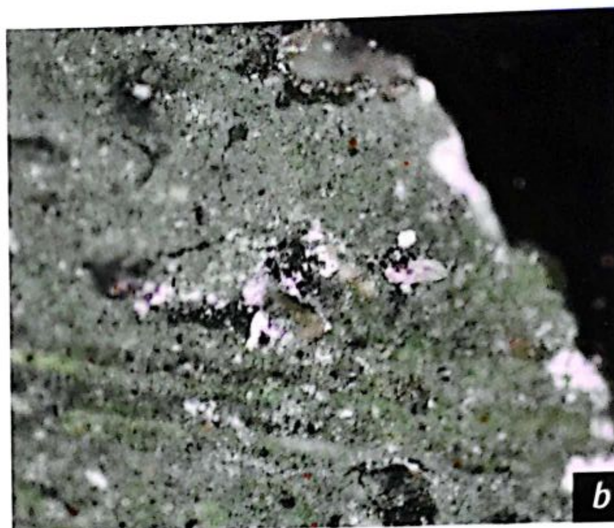
Sepia este secreția de culoare neagră sau brun-închis al unor cefalopode (*Sepia officinalis* și altele). Pentru prepararea pigmentului, se extrag sacii de cerneală, se usucă, se pulverizează și se fierb cu leșie. Extractul se precipită cu acid clorhidric, se spală și se usucă. Sepia astfel preparată este insolubilă în apă, alcool și eter. S-a folosit în acuarelă la sfârșitul secolului al XVIII-lea. La lumină puternică și în strat subțire se decolorează. S-a folosit mult ca cerneală.

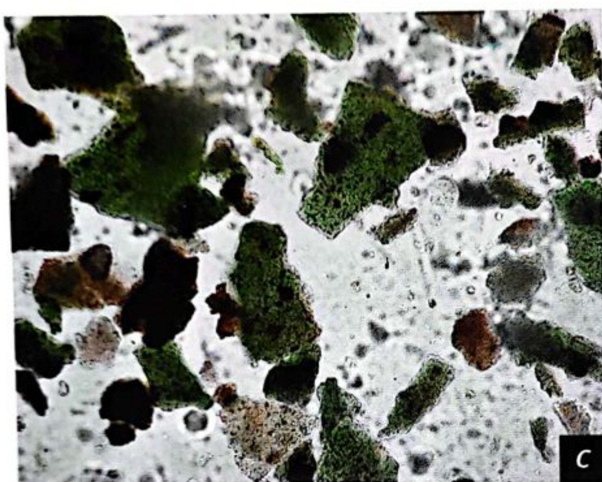
---

[38] Döerner, M., *The Materials of the Artist and their Use in Painting*, Harcout, Brass and Company, New York, 1934, p. 88.

[39] Un sortiment de asfalt cu utilizări tehnice se obține prin precipitarea lui din păcură, cu solvenți în care asfaltul este insolubil (propan, acetonă, benzină). Se formează prin condensarea oxidativă și polimerizarea hidrocarburilor aromatice superioare din petrol. Un alt sortiment de asfalt se obține prin suflarea aerului în păcură asfaltoasă, concentrată și încălzită.









Verde de pământ *a. fragment prelevat de la tronul lui Ștefan cel Mare, mănăstirea Voroneț, examinare la microscop, lumină epi-polarizată, 100x; b. fragment de pictură murală prelevat din pridvorul bisericii mănăstirii Sucevița, examinare la microscop, lumină epi-polarizată, 50x; c. pigment prelevat sub formă de praf de la biserica din Arbore, fațada de vest, examinare la microscop, lumină transmisă, 40x; d. fragment prelevat de la biserica din Arbore, fațada de vest, stratigrafie examinată la microscop, lumină epi-polarizată, mărire100x*

3.10.6. Pigmenți verzi

3.10.6.1. Pământ verde (ocru de Boemia, ocru de Verona, prașină)

Verdele de pământ este un pigment mineral natural, un hidrosilicat complex de fier, magneziu, aluminiu și potasiu, de compoziție variabilă. Conține mineralele glauconit și celadonit[40] Culoarea pigmentului variază de la galben-verzui, la verde-pal. Culoarea verde s-ar datora conținutului în ioni de fier bivalent.

---

[40] Glauconitul se prezintă sub forma unor mase granulare, sferice, de culoare verde-gălbui, iar celadonitul sub forma unor cristale rectangulare , plane, de culoare verde-albăstrui (Delamare François, Delamare Laurent, Guineau Bernard, Odin Gilles-Serge, *Couleur, nature et origine des pigments vert employés en peinture murale gallo-romaine*, în Pigments et Colorants de l'Antiquité et du Moyen Age, Colloque Intenational du CNRS, Editions du CNRS, Paris 1990. p. 108-111. După *Mineralogie* de Virgil Ianovici și colabratori, (p. 570) celadonitul este o variantă feriferă de glauconit.





Pământ verde de calitate se extrăgea de la Monte Baldo, lângă Verona. De asemeni se mai extrăgea din Boemia, Germania, Franța, Cipru.

Absoarbe ulei 80%, se usucă bine, având o putere de acoperire mică, acoperind mai bine în tempera și frescă.

Este compatibil cu toți pigmenții și lianții. Rezistă la acizi diluați și alcali. La încălzire trece într-o culoare brun-roșiatică. Este stabil la lumină. După unele observații, se pare că există calități de pământ verde ce nu rezistă la alcalinitatea varului în pictura în frescă, virând spre galben-brun. S-a folosit în toate tehnicile de pictură, din cele mai vechi timpuri. A fost un pigment nelipsit din pictura în frescă din România, până în secolul al XX-lea.

3.10.6.2. Verde malachit (verde de munte, verde azzuro)

Este un pigment mineral natural, un carbonat bazic de cupru [$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$], asemănător cu azuritul. Ca și azuritul, se găsește în depozite de minerale secundare de cupru, din care se extrage și se separă prin procedee mecanice. S-a folosit în pictură în Asia și în Europa, fiind cel mai vechi pigment verde strălucitor. Rezistă la alcalii diluate la rece, la cald descompunându-se în oxid de cupru, negru. Fiind un carbonat, nu rezistă la mediu acid.

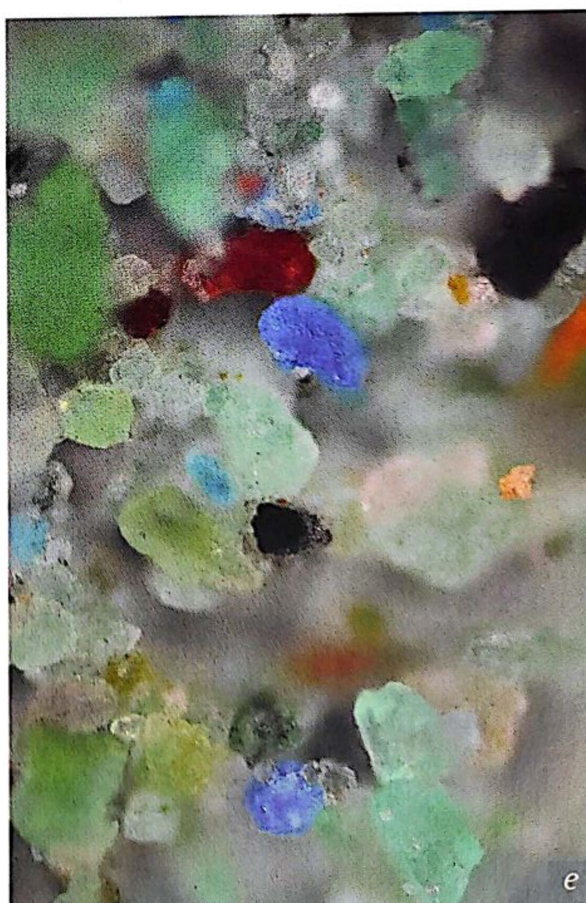
Are o rezistență bună la lumină și acoperă mai bine în tempera decât în ulei. La temperaturi ridicate se înnegrește, trecând în *tenorit* (oxid de cupru, CuO).

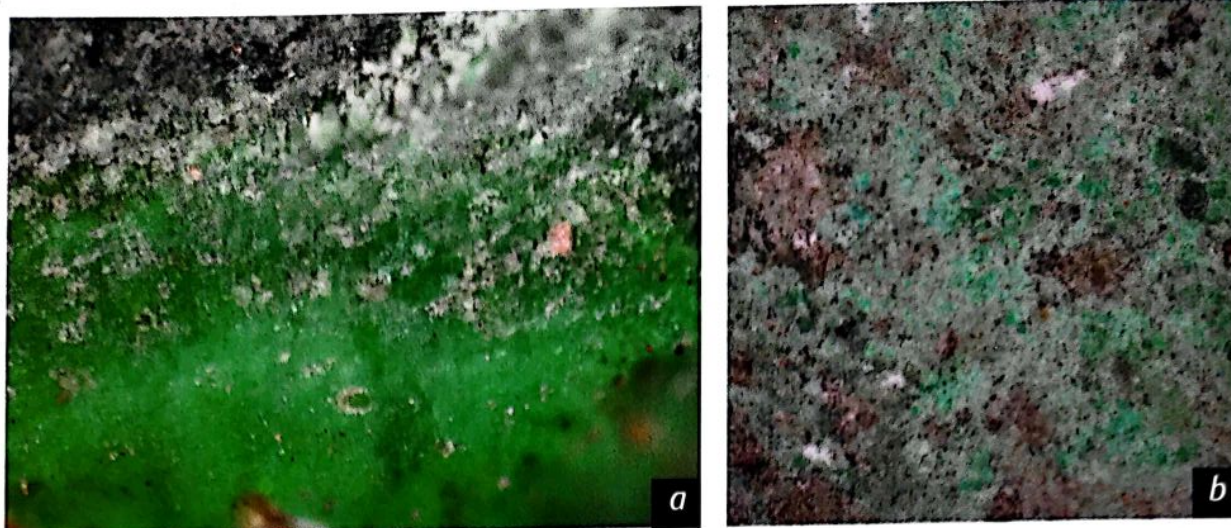


Verde pământ și verde malachit *în pictura murală exterioară de la biserica din Arbore (a) și biserica mănăstirii Sucevița (b)*

verde malachit *suprapus peste un strat de negru cărbune de lemn, fragment prelevat de la biserica mănăstirii Voroneț, fațada de sud, „Arborele lui Ieseu", examinare la microscop, lumină epi-polarizată*
c. stratigrafie, mărire 100x; d. fragment, mărire 50x; e. fragment, mărire 200x







Verde malachit - *a. fragment mineral, examinare la microscop, lumină epi-polarizată, 100x; b. fragment prelevat de la Episcopia Argeșului, Arhanghelul Mihail, examinare la microscop, lumină epi-transmisă, 50x*

Este compatibil cu toți pigmenții și lianții neutri. S-a folosit și în pictura murală din România, la bisericile cu pictură exterioară și la multe altele. Din secolul al XVIII-lea este înlocuit cu pigmenți artificiali de cupru.

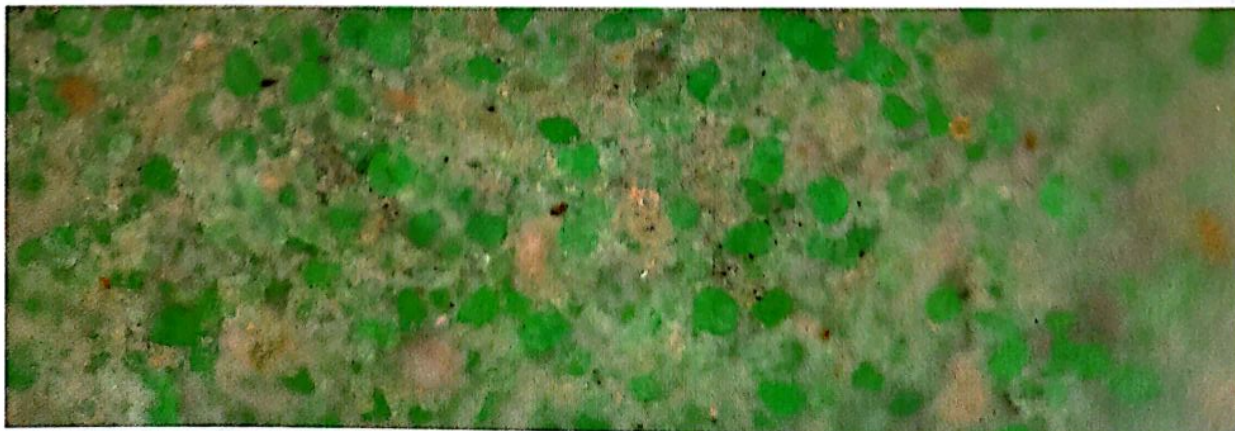
3.10.6.3. Crisocola

Este un pigment mineral natural, silicat hidratat de cupru ($CuSiO_3 \cdot nH_2O$). Se găsește în depozite secundare de minerale de cupru. Are o culoare verde deschis cu nuanțe albastre. Este stabil la lumină. Se descompune în mediu acid la rece iar în mediu alcalin la cald. A fost folosit puțin în pictura murală.

3.10.6.4. Verdigris
(verde artificial de cupru, verde de Spania, verde de Grecia, cocleală)

Este un pigment mineral sintetic, obținut încă din antichitate prin acțiunea oțetului asupra cuprului. Verdigris este un termen colectiv atribuit acetaților de

Verdigris, *fragment prelevat de la iconostasul bisericii mănăstirii Probota, examinare la microscop, lumină epi-polarizată, 200x*



cupru de compoziţii chimice diferite, care au culori de la verde la verde-albastru, albastru-verzui, până la albastru.

După compoziţia chimică, numeroasele varietăţi de verdigris se împart în două grupe: verdigris bazice şi verdigris neutre.

Există mai multe varietăţi de verdigris bazice[41], uneia din ele atribuindu-se formula $[2Cu(CH_3COO)_2 \cdot Cu(OH)_2 \cdot 5H_2O]$. Prin dizolvarea acetaţilor bazici în acid acetic, se formează cristale albastre - verzui de acetat neutru de cupru, $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$, solubile în apă şi în acid acetic. O proprietate importantă a acestor pigmenţi este aceea că îşi schimbă culoarea de la verde-albăstrui, la verde (în ulei şi în tempera), după o perioadă de timp. Această schimbare este mai puţin pronunţată la verdigris neutru. Verdigris neutru este cel mai reactiv şi cel mai instabil verde de cupru. Se descompune la încălzire şi este instabil în prezenţa pigmenţilor ce conţin sulf, deşi acest lucru nu s-a verificat întotdeauna[42]. Instabilitatea se pare că are loc atunci când verdigris este amestecat cu pigmenţi-sulfuri, în mediu apos[43].

Sub influenţa luminii solare şi a umezelii devine brun în culori de apă, descompunându-se şi eliminând acid acetic. Dacă suportul este hârtie, aceasta este atacată. Verdigris este cunoscut ca un pigment agresiv atât pentru hârtie cât şi pentru pergament [44]

Verdigris reacţionează cu mediile (uleiuri, răşini, proteine), formând oleaţi, rezinaţi sau proteinaţi de cupru, ce se observă pe lucrări sub forma unor pete transparente, verzi. Rezinaţii de cupru de culoare verde, transparentă, se produc şi în mod special prin interacţiunea dintre balsamul de Veneţia şi verdigris.

Pigmenţi verzi artificiali de cupru s-au folosit şi în Romania, în pictura murală şi în tempera pe lemn, la numeroase biserici din secolele XVI - XIX. fiind descrisă în erminii sub numele de *verde de aramă* sau *cinghiar*[45].

---

[41] Diferitele varietăţi de verdigris sunt date de Kühn H., *Verdigris and Copper Rezinate*, în Studies în Conservatio 15 (1970) 12 - 36.

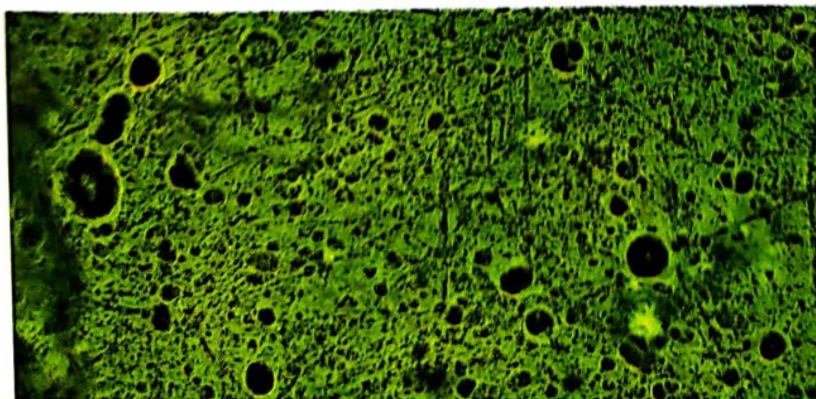
[42] Gettens, J.R., Staut, I.G., op. cit., p. 169.

[43] Kühn, H., op. cit., p. 17.

[44] Fuchs R. Oltroggr D., *Utillisation d'un livre de modelés pour la reconstitution de la peinture de manusscrits*. În Pigments et Colorants de l'antiquité et du Moyen Age, p. 319, Èdition CNRS 1990

[45] Dionisie din Furna, op. cit., p.76.

Verde transparent de cupru *şi* verde transparent de cupru alterat, ***probe de laborator, examinare la microscop, lumină transmisă, 30 x***





3.10.6.5. Verde transparent de cupru

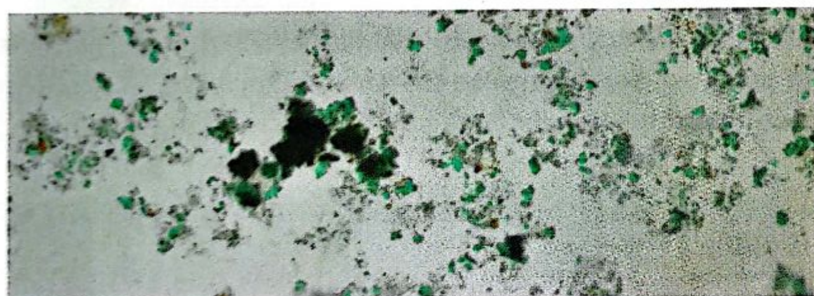
Este numele unui pigment verde transparent ce provine din sărurile de cupru ale acizilor rezinici prezenți în rășinile de conifere (terebentină Venețiană). Se formează sărurile de cupru ale acidului abietic ($C_{19}H_{29}COOH$) ca produs principal. Rezinatul de cupru este o masă verde, transparentă, vâscoasă sau solidă, solubilă în solvenți organici, sensibilă la alcali diluați și la cald. Lumina de zi și în special radiațiile cu lungime de undă mică (ultraviolete) descompun rezinatul într-o substanță brună.

3.10.6.6. Verde Scheele

Este un pigment mineral sintetic, un arsenit acid de cupru ($CuHAsO_3$), descoperit de Scheele în 1778. Este un pigment inferior, se înnegrește în prezența plumbului, a hidrogenului sulfurat din aer și a pigmenților sulfurați, nu rezistă la acizi. Este foarte toxic. S-a folosit probabil la sfârșitul secolului al XVIII-lea și începutul secolului al XIX-lea.

3.10.6.7. Verde smarald (verde Schweinfurt, verde de Paris)

Pigment mineral sintetic fabricat prima oară la Schweinfurt (Germania), în 1814. Este un aceto-arsenit de cupru $[Cu(CH_3COO)_2 \cdot 3Cu(AsO_2)_2]$. Este un pigment verde-albastru strălucitor, cu o bună putere de acoperire. Se înnegrește în atmosferă sulfuroasă, în prezența pigmenților cu sulf și la încălzire. Se descompune în mediu acid și la încălzire cu alcalii. Este foarte toxic. Astăzi nu se mai folosește.



Verde smarald,
pigment prelevat sub formă de pulbere de la biserica Episcopală din Curtea de Argeș, lumină transmisă, 80x

3.10.6.8. Oxid verde de crom (verde opac)

Este un pigment mineral sintetic. Din punct de vedere chimic este oxid de crom anhidru (Cr_2O_3) și este cel mai stabil pigment verde. Are o culoare verde închis și nu este afectat de căldură, lumină, acizi și alcali. Este permanent în toate tehnicile de pictură și are o putere mare de acoperire. Absoarbe 30% ulei. A fost folosit în pictura artistică după 1862.

3.10.6.9. Oxid verde transparent de crom (Viridian, verde Guignet, verde smarald)

Este un pigment mineral sintetic, un oxid de crom hidratat ($Cr_2O_3 \cdot 2H_2O$), cu o culoare verde-strălucitor. A fost fabricat prima oară de Pannetier în 1838, după un procedeu ținut secret. Abia după 1859, când Guignet patentează metoda, s-a generalizat folosirea lui și s-au eliminat pigmenții pe bază de cupru. În pictura

artistică a fost întrodus după 1862[46].

Denumirea de verde smarald s-a generalizat în Franța iar cea de viridian, în Anglia. Are o rezistență foarte bună la lumină, rezistă la alcali și la agenții atmosferici. Nu este toxic. Puterea de acoperire este redusă. Este compatibil cu toți lianții și pigmenții și se folosește în toate tehnicile de pictură.

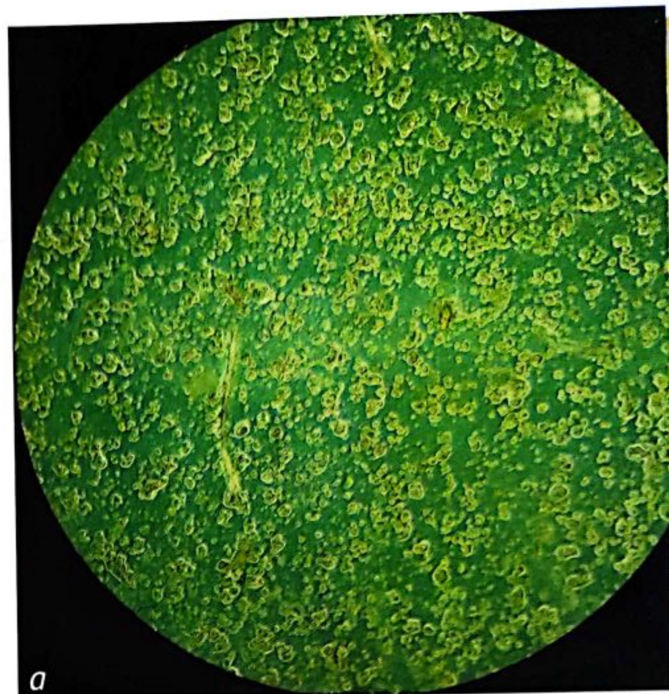
3.10.6.10. Verde de crom (cinabru verde)

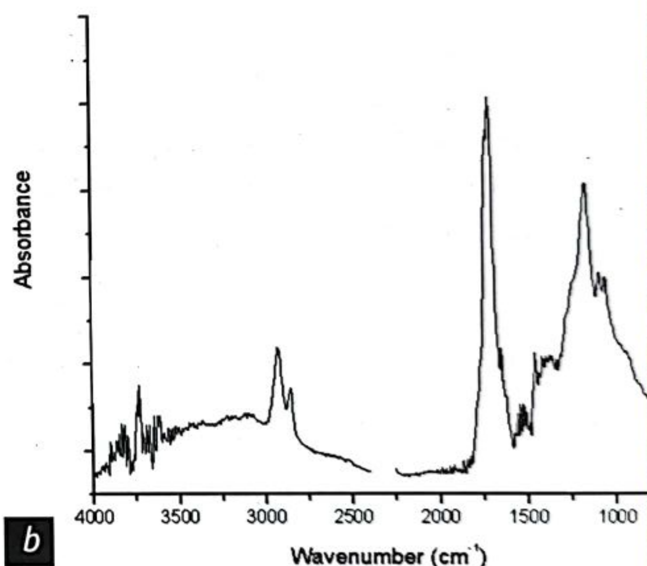
Este un pigment mineral sintetic obținut prin amestecarea albastrului de Prusia cu galben de crom (cromat de plumb). Are o putere bună de acoperire și datorită prețului de cost scăzut este mult folosit. Nu rezistă la lumină solară, având tendința de a devenii albastru. Nu rezistă la acizi (devine albastru), iar în prezența alcaliilor devine galben datorită descompunerii albastrului de Prusia. Din această cauză nu se folosește la pictura în frescă. Este compatibil cu toți pigmenții. A fost folosit probabil din primul sfert al secolului al XIX-lea.

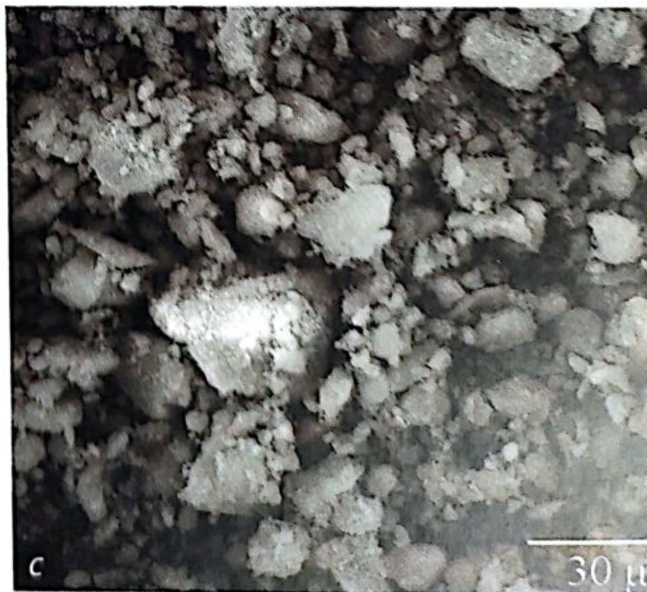
3.10.6.11. Verde de cobalt (verde de zinc, verdele lui Rinmann)

Este un pigment mineral sintetic de compoziție nedefinită, formula atribuită este $CoO \cdot ZnO$.

[46] După Gettens, J. R., Staut, I. G., op. cit., p. 174; Harley, R. D., op. cit., p. 79, spune că oxidul de crom transparent figura în catalogul casei Winsor & Newton pentru culori în ulei, din anul 1849, iar oxidul de crom opac, în cel din 1840.







Verde Viridian

a. Fotografie la microscop a unui strat pictural pe baza de verde Viridian si ulei de in.

b. Spectroscopie FTIR a unui strat pictural pe bază de verde Viridian și ulei de in.

c. Macrofotografie SEM a pigmentului verde Viridian.

A fost descoperit de Rinmann în anul 1780 și folosit ca pigment pe la mijlocul secolului al XIX-lea. O primă menţiune de folosinţă datează din 1835. Are o putere de acoperire moderată în ulei. Este un pigment rezistent şi stabil, compatibil cu toţi pigmenţii şi lianţii. Se poate deci folosi în toate tehnicile de pictură, inclusiv în frescă. Un dezavantaj îl constituie preţul ridicat.

3.10.6.12. Verde de titan

Este un pigment mineral apărut în secolul al XX-lea cu formula $Cr_2O_3 \cdot mTiO_2 \cdot nH_2O$. După valoarea lui *m*, culoarea variază de la verde la kaki. Este un pigment rezistent la alcali, acizi, intemperii, lumină. Absorbţia de ulei este redusă. Prezintă interes pentru pictura artistică.

3.10.6.13. Verde permanent

Această denumire este atribuită unui amestec de verde Guimet cu pigment galben de cadmiu. Este un pigment verde cu o bună putere de acoperire, rezistent la lumină, compatibil cu toţi lianţii şi pigmenţii.

3.10.6.14. Verde monastral (verde de ftalocianină)

Spre deosebire de albastru monastral, verdele monastral este o ftalocianină de cupru complet clorurată, PB 15 (74160) sau cloro-bromurată, PG 36 (74625). Are proprietăţi asemănătoare cu pigmenţii albaştri fără a avea defectele acestora. Este compatibil cu toţi pigmenţii şi lianţii. Există mai multe tipuri de pigmenţi verzi de ftalocianină, cu nuanţe ce variază de la verde-albăstrui la verde-gălbui.

3.10.6.15. Verde de nitrozobetanaftol

Este un pigment organic, un complex feros de α nitrozobetanaftol apreciat pentru rezistenţa sa deosebită la lumină şi alcali. Este folosit în emulsii acrilice.

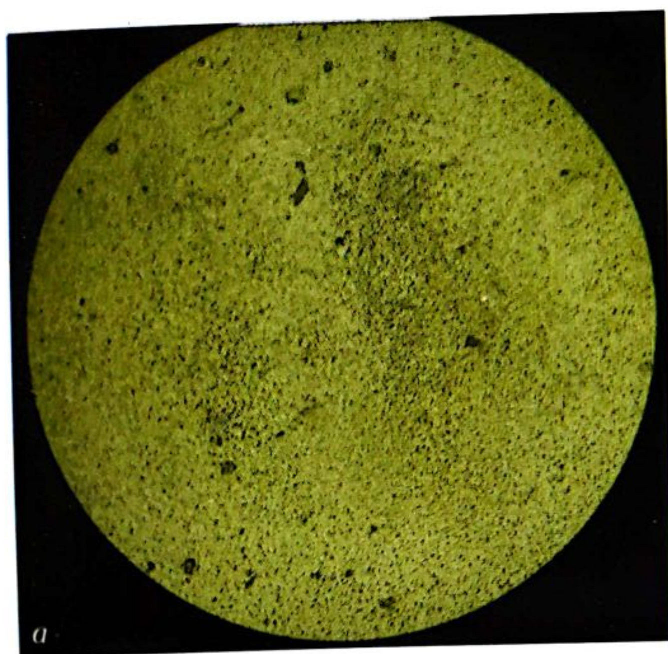
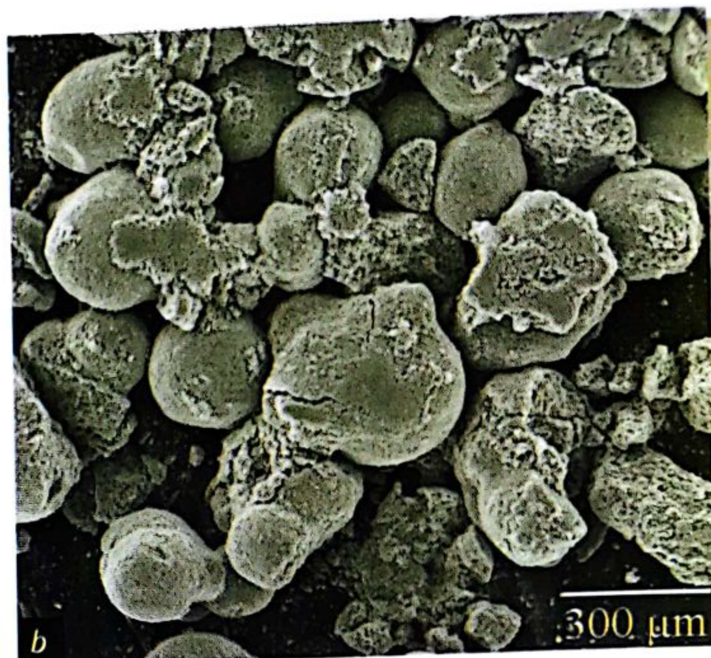
3.10.7. Pigmenţi negri

3.10.7.1. Negru de cărbune

Majoritatea pigmenţilor negri folosiţi în toate epocile au la bază cărbunele, de diferite provenienţe, ce poartă denumirile sursei respective: de lemn, de oase, de fildeş şi de lampă (de fum).

Negru de cărbune de lemn a fost cel mai mult întrebuinţat în pictura murală în frescă, în timp negru de fildeş şi negru de oase au fost apreciaţi în pictura de şevalet.

Negru din cărbune de lemn se obţinea prin carbonizarea diferitor specii lemnoase (ardere incompletă). Se citează întrebuinţarea cărbunelui din lemn de stejar, de viţă de vie, de mesteacăn, din sâmburi de piersică, de nuci, migdale etc. Cărţile de pictură descriu amănunţit fabricarea acestui pigment, din care se preparau culorile numite *cerneluri*.

Negru de os - *a. Fotografie la microscop a unui strat pictural pe bază de negru de os și ulei de in; b. Macrofotografie SEM a pigmentului negru de os.*

Prin amestecarea acestui negru cu alb de var se obțineau diferite nuanțe de gri. Dacă se folosea un negru din lemn de stejar, se obținea un cenușiu cu nuanțe albastre, foarte des întâlnit în pictura în frescă de la noi[47].

Negru din cărbune de oase (negru animal) este denumirea atribuită acelui sort de cărbune provenit din arderea incompletă a oaselor în retorte închise. Se foloseau de obicei oase ce au servit la fabricarea cleiului. Are o nuanță neagră-albăstruie și o densitate mai mare decât celelalte sorturi de negru. Conține aproximativ 10% carbon, 84% fosfat de calciu și 6% carbonat de calciu.

Un sortiment superior de negru de oase este *negru de fildeș*, care se obține nut prin calcinarea deșeurilor de fildeș. Este cel mai intens dintre toți pigmenții negrii. Este compatibil cu toți pigmenții și lianții și are o bună putere de acoperire.

Un alt sortiment de negru, denumit *negru de lampă (negru de fum, chinoros)*, este un cărbune amorf foarte pur (99%) care se obține prin arderea unor materii organice (uleiuri, combustibili lichizi și gazoși) și colectarea fumului obținut[48]. Acest negru este foarte fin, omogen, dar nu se umezește bine cu apa, probabil datorită urmelor de combustibil rămas nears și adsorbit în particulele de pigment. Absoarbe mult ulei (180 -250%) și se usucă lent.

3.10.7.2. Negru mineral

Sub această denumire se găsesc în comerț pigmenți negri sintetici, alcătuiți din diferiți oxizi. Cel mai folosit este negru *oxid de fier*, (magnetit, Fe_3O_4). Este un pigment foarte rezistent, compatibil cu toți pigmenții și lianții, cu o culoare intensă și o bună putere de acoperire. Este folosit în toate tehnicile de pictură.

[47] Petresco, C., op cit., p. 88 - 91; Gheorghe Zugravu descrie această culoare, numind-o *lină*, v. Ghenadie, op. cit p. 297.

[48] Cennini, C., op. cit., p. 57, descrie amănunțit o metodă de preparare a acestui negru, prin arderea uleiului.




Pigment negru cărbune *de lemn folosit în pictura murală, detalii. a. biserica mănăstirii Sucevița, naos; b. biserica mănăstirii Humor, pridvor*

Alți oxizi folosiți mai puțin ca pigmenți negri, sunt *oxidul de cobalt*, un negru intens, stabil și *oxidul de mangan* (piroluzita, MnO_2).

3.10.8. Pigmenți violeți

3.10.8.1. Ultramarin violet

Este un pigment mineral sintetic, obținut după metodele folosite la prepararea ultramarinului albastru, rețeta fiind puțin modificată. A fost preparat în Germania, în a doua jumătate a secolului al XIX-lea. Are aceleași proprietăți fizice și chimice cu ultramarinul albastru. Datorită rezistenței la alcali este folosit în frescă. În ulei are putere mică de acoperire.

3.10.8.2. Violet de cobalt

Pigment mineral sintetic preparat în două nuanțe, ce au compoziții chimice diferite.

Varietatea închisă, obținută de Salvetat în 1859, este fosfat de cobalt anhidru [$Co_3(PO_4)_2$,] obținut prin precipitarea sărurilor de cobalt solubile cu fosfat disodic. Are o culoare roșie-violetă, transparentă, cu putere de acoperire mică. Este stabil și rezistent la agenți chimici. Poate fi folosit în toate tehnicile de pictură, inclusiv în frescă, deși unii autori îl consideră nerezistent la var[49].

[49] Wehlte, K, *Werkstoffe und Techniken der Malerei*, Otto Maier Verlag, Ravensburg, p. 167

Varietatea deschisă este arseniat de cobalt [$Co_3(AsO_4)_2$] și a fost preparată în 1880. Este mai puțin stabil decât varietatea închisă, este compatibil cu toți pigmenții și este toxic Nu se folosește în frescă.

3.10.8.3. Violet de mangan (violet permanent, violet de Nürnberg)

Este un pigment mineral sintetic, un fosfat de mangan și de amoniu, [$(NH_4)_2Mn_2(P_2O_7)_2$], cu o culoare violetă mai pură în comparație cu violetul de cobalt care este mai roșcat. Nu rezistă la acizi și alcali și nu se poate folosi în frescă. Este stabil la lumină, compatibil cu toți pigmenții. Puterea de acoperire este mică și nu este toxic.

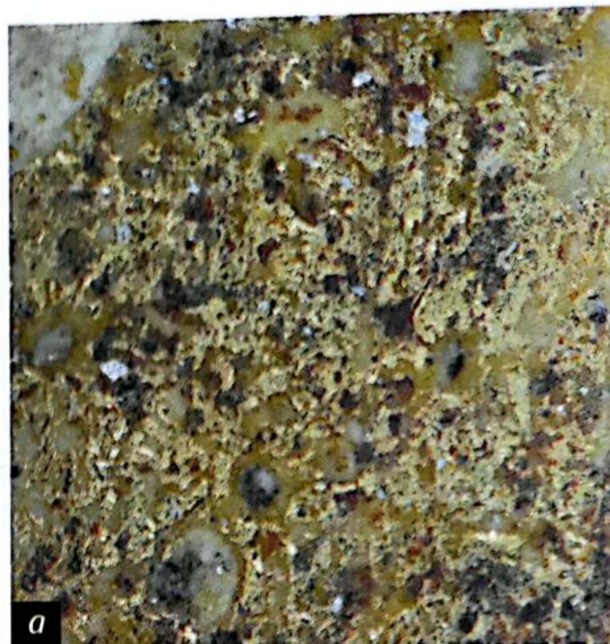
A fost preparat prima oară de E. Leykauf în 1868. În catalogul casei Winsor & Newton figurează ca introdus în pictură în 1890.

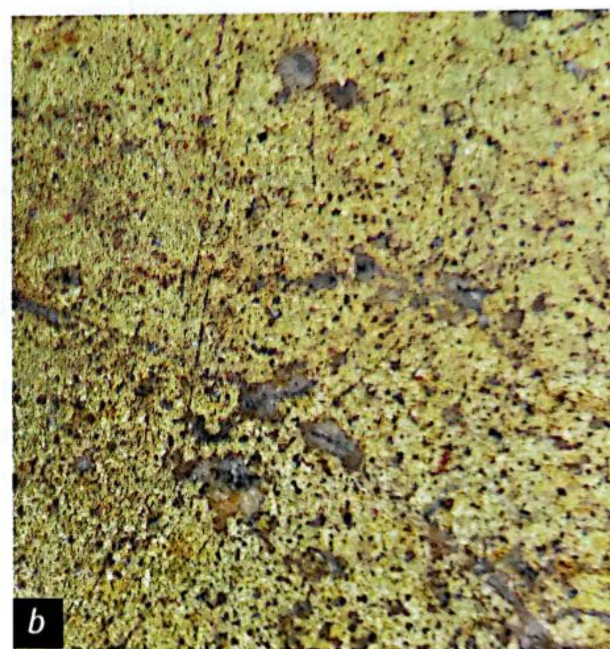
3.10.9. Foițe și pulberi metalice

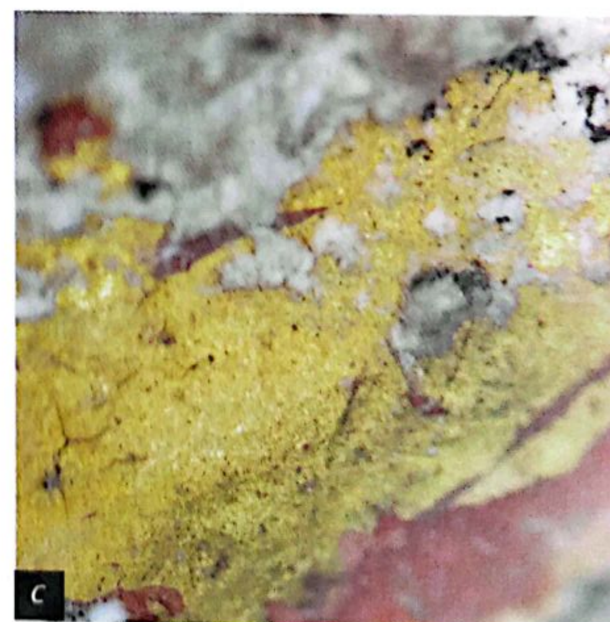
3.10.9.1. Aur

Datorită unor calități tehnice de necontestat, cum sunt luciul, reflexiile sclipitoare, inaltera-bilitatea sa, aurul s-a folosit în pictura murală, pe panou, în manuscrise, miniaturi etc, sub formă de foiță și pulbere. Metal foarte maleabil, aurul se obținea în foițe prin baterea monedelor (practică interzisă prin lege) sau a bucăților de metal, după o tehnică tradițională.

Calitatea foiței (culoarea și luciul ei) depindea de modul de obținere a acesteia, iar aplicarea ei trebuia să se facă pe suprafețe netede și lipsite de praf, prin metode ce urmăreau obținerea unor







Foiță de aur
a. fragment prelevat de la biserica mănăstirii Zamfira, examinare la microscop, lumină epi-polarizată, 60x
b. fragment prelevat de la biserica mare a mănăstirii Văcărești, examinare la microscop, lumină epi-polarizată, 40x
c. fragment prelevat de la biserica mănăstirii Voroneț, examinare la microscop, lumină epi-polarizată, 40x

suprafețe foarte lucioase sau a unora cu luciu obișnuit, metode folosite și astăzi.

Când se urmărea obținerea unui luciu deosebit, foița se aplica cu un adeziv ce permitea lustruirea ei, numit „*bolus*"(ambol, poliment). Acesta consta dintr-un pigment argilos foarte fin („bolus armenesc") în amestec cu miniu de plumb, cinabru, ceruză, ocru, mercur, fiere, albuș de ou, seu, săpun, în funcție de rețetele respective Lustruirea foiței lipite se făcea cu dinte de lup, de câine sau cu „lapis amatita"[50].

Aplicarea foiței cu *mordant* (murdent, mixtion) metodă ce nu permitea lustruirea, se făcea cu un amestec de pigmenți: ocru, ceruză, cocleală, masicot, lut ars și ulei de in fiert („*bezir*")[51].

Un alt mordant folosit pentru foița de aur se prepara din zeama de usturoi și este cunoscut sub numele de „*linocopii*". După Cennini se folosea numai pentru aurirea pe panou datorită lipsei de rezistență la umezeală. Dionisie îl recomandă la icoane și pentru ziduri uscate ferite de umezeală.

Aurul în pulbere se obținea prin mai multe metode. Cea mai folosită consta în mojararea foițelor sau a deșeurilor de foițe, în prezența sării de bucătărie sau a mierii de albine, urmată de spălarea cu apă pentru îndepărtarea sării sau a mierii.

O altă metodă consta în prepararea unui amalgam de aur[52], urmată de distilarea mercurului. Aurul rămâne sub formă de pulbere.

Din pulberea de aur se prepara o *cerneală* (aur coloidal) ce se folosea în diferite tehnici de pictură folosind lianți apoși (gumă arabică, gume de cireș și de vișin) sau uleioși. Pulberea de aur se prepară astăzi prin metode electrolitice sau de reducere.

3.10.9.2 Aur mozaic (aur musiv)

Cele mai apreciate imitații de aur se făceau cu sulfură stanică, o substanță minerală de sinteză (SnS_2). Această substanță era cunoscută în Europa din secolul al XII-lea[53]. Rețete numeroase de preparare datează din secolele XIV și XV. Se obținea prin încălzirea staniului (sau a amalgamului de staniu) cu sulf și clorură de amoniu. Se prezintă sub forma unor solzi mici, galbeni ca aurul, insolubili în acizi, solubili în apă regală[54] și hidroxid de sodiu. Este un pigment stabil, neafectat de lumină.

3.10.9.3. Schlagmetal

Foițele de schlagmetal înlocuiesc pe cele din aur având avantajul unui preț mai mic. Sunt realizate din aliaje de cupru, zinc și staniu în mai multe nuanțe strălucitoare și livrate sub forma unor cărticele de dimensiuni standardizate. După aplicarea lor prin lipire cu un adeziv (mixtion), aceste foițe se patinează și se verniseazå pentru a le feri de alterare. După o perioadă de timp ce depinde de compoziția foiței, acestea se oxidează căpătând o culoare neagră.

---

50 Cennini, C., op. cit. cap. CXXXI - CXXXV; Dionisie din Furna, op. cit. p 63 - 64.

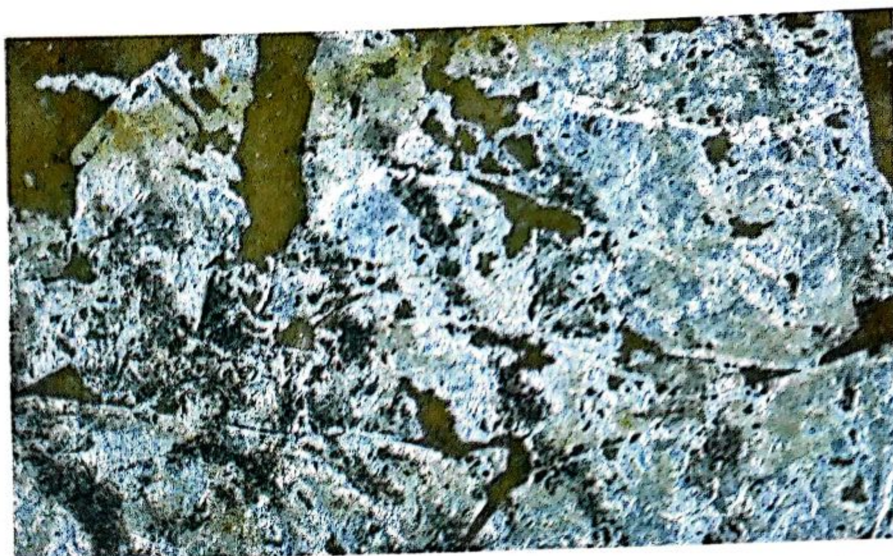
51 Cennini, C., op. cit., cap. CLI , CLII; Dionisie din Furna, op. cit., p. 87

52 Amalgamurile sunt aliajele mercurului cu diferite metale (aur, staniu, etc).

53 Asupra acestui subiect v. articolul lui Ross L. J., *A Note on the Use of Mosaic Gold*, în Studies in Conservation 18 (1973) 174 - 176.

54 Apa regală este amestecul de acid clorhidric (d = 1,19) și acid azotic (d = 1,4) în proporție de 3 :1 (după Enciclopedia Chimică, Editura Științifică și Enciclopedică, București, 1983, vol. 1, p. 296).

Foiță de argint,
Mănăstirea Zamfira, examinare la microscop, lumină epi-polarizată, mărire 40x



3.10.9.4. Foița de argint

Folosită doar ocazional, în pictarea armurilor sau la fonduri, foița de argint se obținea prin aceleași procedee ca și foița de aur. Are un mare defect, acela de a se înnegri în aer, datorită urmelor de hidrogen sulfurat. Din această cauză domeniul de folosire este limitat. Aplicarea ei se făcea ca la foița de aur. Vernisarea îi prelungește perioada de a rămâne nealterată. Prin folosirea unor verniuri galbene (colorate cu șofran, guma Gutti, etc) se imita foița de aur.

3.10.9.5. Foița de staniu

S-a folosit pentru a înlocui foița de aur. Foița de staniu se obținea mai ușor prin batere, staniu fiind un metal foarte maleabil. Față de foița de argint prezintă un mare avantaj, acela de a nu se înnegri la aer. Imitarea aurului se făcea prin vernisarea ei cu gume sau rășini vegetale, cu extracte de șofran sau alte culori vegetale galbene.

3.10.9.6. Foița de aluminiu

Aluminiul este un metal alb-argintiu, foarte maleabil, ce înlocuiește cu succes foița de argint datorită unor avantaje evidente: nu se înnegrește în aer, este mai ieftin și ușor accesibil. Aluminiul nu rezistă la mediu alcalin și acid (rezistă doar la acid azotic). Are o rezistență bună în mediu uscat.

Foița de aluminiu este accesibilă în diferite nuanțe de culori, mate sau lucioase, cu rezistențe variabile la lumină.

Ca pigment metalic, aluminiul are o structură lamelară și se folosește în pictura decorativă.

3.10.9.7 Bronzurile

Bronzurile sunt aliaje de cupru și zinc (5 - 30% zinc) și se folosesc în pictura decorativă. Se comercializează în diferite grade de finețe și de nuanțe de la galben deschis la galben auriu, până la galben roșcat.

Capitolul 4

Coloranți

După cum s-a mai arătat (v. capitolul 1.2), spre deosebire de pigmenți, un colorant trebuie să fie solubil în mediul de dispersie și să prezinte o structură chimică specifică.

Între structura și culoarea coloranților organici există o relație foarte strânsă. După o teorie elaborată în secolul al XIX-lea, culoarea combinațiilor organice se datorează prezenței în moleculele lor a unor *grupe cromofore*: nitrozo (–N=O), nitro (–NO_2), azo (–N=N–), carbonil (–C=O), duble legături–(C=C–).

Nitro, nitrozo și azo derivații sunt substanțe colorate. Substanțele care conțin mai multe grupe >C=O sau –C=C–, sunt și ele colorate.

Pentru ca substanțele colorate numite și *cromogeni*, să devină substanțe *colorante*, trebuie să mai conțină și *grupe auxocrome* (–OH, –NH_2, –NHR, etc).

Prin introducerea grupelor auxocrome în cromogeni, se provoacă o închidere a culorii și totodată substanța capătă afinități pentru fibre, devine un colorant. Prin introducerea grupelor auxocrome se produce o conjugare a electronilor neparticipanți, cu electronii π ai cromoforului (conjugare p–π).

Teoria cromoforilor a fost extinsă și completată și este de mare folos pentru înțelegerea culorii compușilor organici.

Colorații organici sunt de origine naturală și artificială sau sintetici.

4.1. Coloranți organici naturali. Generalități

Încă din timpurile străvechi, oamenii au folosit, în special pentru colorarea fibrelor textile, coloranți naturali de origine vegetală sau animală. Extrași din frunze, flori, scoarță de copaci sau din organele unor animale, într-o gamă destul de bogată și nuanțată, coloranții organici naturali s-au folosit în exclusivitate până la apariția coloranților de sinteză.

A urmat o perioadă la sfârșitul secolului al XIX-lea și începutul secolului al XX-lea, de conviețuire, după care coloranții de sinteză au luat locul coloranților naturali aproape în totalitate.

Trebuie subliniat că unii dintre coloranții naturali s-au folosit în urma unor tratamente speciale, ca pigmenți, cu utilizări specifice acestora. Astfel, culoarea roșie extrasă din roibă, prin tratare cu alaun s-a transformat într-un lac folosit și astăzi ca pigment (*lacul de garanță*). Indigoul, ca atare sau depus pe un suport mineral, s-a folosit în diverse tehnici de pictură. Așa numitul pigment *albastru Maia*, era

indigo adsorbit pe o argilă. *Galbenul indian* extras din urina vacilor hrănite în mod special cu frunze de mango, a devenit unul din cei mai frumoşi pigmenţi galbeni pentru acuarelă.

Prin depunerea coloranţilor naturali pe suporturi minerale, adsorbante, s-au preparat diverşi pigmenţi cu utilizări generale sau de importanţă locală.

Un număr mare de coloranţi organici naturali s-au extras din plante în special pentru vopsitul textilelor. Dintre aceştia, cei mai importanţi folosiţi ca pigmenţi, au fost discutaţi la capitolul pigmenţi. În cele ce urmează, vom face o prezentare a altor importante culori organice naturale, care au avut aplicaţii în pictură în decursul timpului, pe care le caracterizăm din punct de vedere chimic.

Actualmente coloranţii organici naturali au fost înlocuiţi cu produse de sinteză, care imită culoarea, compoziţia chimică fiind de cele mai multe ori diferită. Coloranţii organici naturali, folosiţi în diverse tehnici de pictură, aparţin următoarelor clase: flavone, antociani, carotenoide, antrachinone, betaxantine, xantone, fenoli.

- *Flavonele* sunt coloranţi galbeni localizaţi în diverse organe ale plantelor: flori, frunze sau fructe, sub formă glicozidică[1] sau neglicozidică; arzica, boabele de Persia, fac parte din această clasă.
- *Carotinoidele* sunt coloranţi liposolubili de natură terpenoidică, care dau culoarea galbenă sau portocalie unor organe ale plantelor (de exemplu şofranul).
- *Antrachinonele* sunt derivaţi oxigenaţi ai antracenului, coloraţi de la galben la roşu, în funcţie de gradul de oxidare şi de poziţia şi numărul diverşilor substituenţi. (exemple: garanţa, carminul, kermesul).
- *Antocianii* (antocianozidele) sunt heterozide de culoare roşie în mediu acid, violet în mediu neutru şi verde sau albastru în mediu alcalin.
- *Betaxantinele* sunt coloranţi glicozidici cu o structură heterociclică azotată, galbeni, roşii şi albaştri; au structuri diferite între ele, dar cu acelaşi schelet de bază (indigoul, purpura antică).
- *Xantonele* sunt o clasă de coloranţi galbeni din care face parte galbenul indian.
- Din clasa *fenolilor* face parte turnesolul.

4.1.1. Şofran

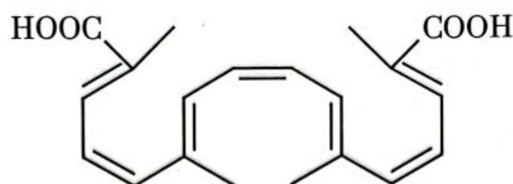
Galbenul de şofran conţine colorantul *α-crocetina* (apo-carotenoidă[2]) ce se extrage din stigmatele uscate ale florilor de *Crocus sativus* (*şofran*). Se cultiva în Sicilia şi Spania. S-a folosit direct, fără mordant, în colorarea manuscriselor, liantul fiind gălbenuşul de ou. Cu albuş de ou se mai prepara un verni pentru imitarea aurului pe folii de staniu sau argint, procedeu descris în secolul al XIII-lea în Tratatul de pictură al călugărului Theophilus[3]. Nuanţe de verde pentru manuscrise se obţineau din azur şi şofran, sau din cocleală şi şofran.

---

[1] Prin glicozide sau heterozide, se înţeleg esteri naturali ai zaharurilor (oze), care prin hidroliză pun în libertate pe lângă zaharuri şi o parte neglucidică (aglicon). În cazul flavonelor agliconul este 2-fenil-g-benzopirona.

[2] Spre deosebire de carotenoide (alcătuite din 40 atomi de carbon), apocarotenoidele sunt formate numai din 29 atomi de carbon.

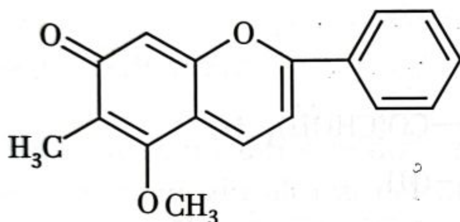
[3] Theophilus, *The Various Art*, Thomas Nelson and Sons Ltd., London 1961, p. 29.



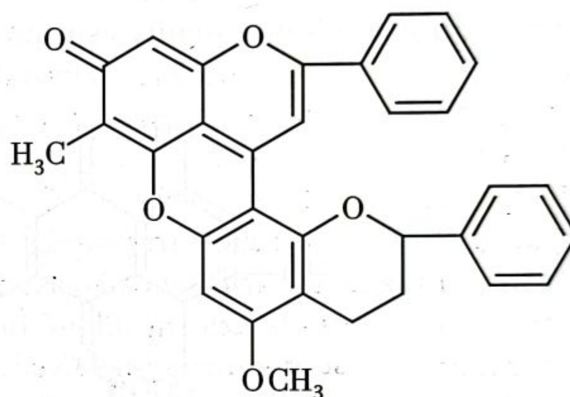
α-crocetina

4.1.2. Sânge de dragon (sânge de nouă frați, cinabru de India)

Este o rășină naturală de culoare roșie închisă care se obține din fructele speciilor *Calamus draco* ce crește în India și Sumatra, *Dracaena draco* și *Pterocarpus draco* ce cresc în India și America Centrală. Conține ceto-flavone, niște coloranții roșii - *dracorodina* și *dracorubina*. Se comercializează sub forma unor bastonașe de culoare brun-roșcat, groase de câțiva cm. Punctul de topire este 120 °C. Soluția alcoolică are o culoare roșie-închisă. S-a folosit în Evul Mediu la colorarea miniaturilor și la vernisarea aurului.



dracorodina



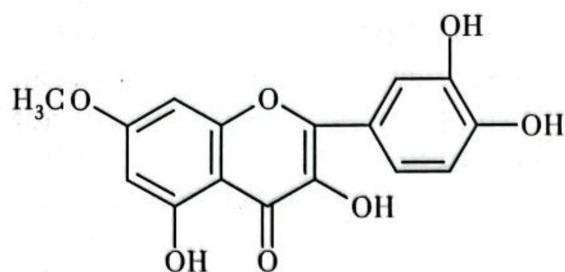
dracorubina

4.1.3. Boabe de Avignon (boabe de Persia, stilles de graines)

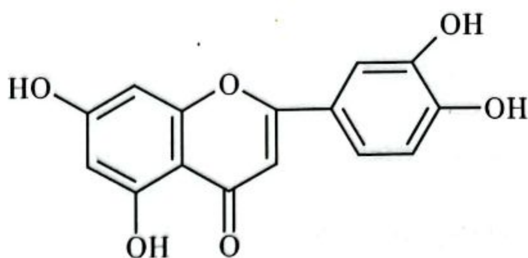
Sub acest nume se înțelege colorantul galben *rhamnetina* sau ramnetol ($C_{16}H_{12}O_7$), un aglicon flavonic care se extrage prin fierbere cu apă din fructele verzi ale plantei *Rhamnus Cathartica*, ce crește în Orientul Apropiat. S-a folosit mult în Franța și Anglia pentru colorarea textilelor. Lacul respectiv se prepara prin adăugarea de alaun și sodă. Este insolubil în apă și în alcool, dar este solubil în alcali când formează o soluție intens colorată în galben-brun. Stabilitatea la lumină este slabă. S-a folosit în Evul Mediu în acuarele.

4.1.4. Arzica (arcica, gaude, luteolină, weld)

Este un colorant galben extras din planta *Rezeda luteola* (rezedă galbenă, gălbinare) care conține colorantul *luteolină* sau luteol (un derivat flavonic) al cărui complex de aluminiu e galben-portocaliu. Culoarea era foarte apreciată pentru vopsirea mătăsii. Lacurile de arzică precipitate pe cretă sunt parțial transparente. Cu ceruza se obținea un galben asemănător auripigmentului.



ramnetina
(ramnetol)

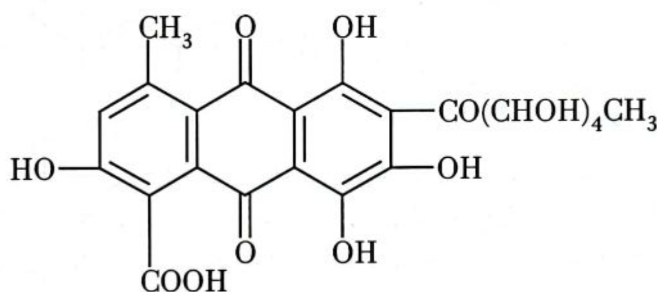


luteolina
(luteol)

4.1.5. Carmin (lacul de coșenilă)

Este un colorant organic natural, obținut din femelele uscate ale unui păduche țestos, *Cocus cacti* (coșenilă, coccionella) ce crește pe diverși cactuși din America centrală și America de sud.

Colorantul extras din coșenilă este un derivat antrachinonic, *acidul carminic* ($C_{22}H_{20}O_{13}$).



acid carminic

Carminul este sarea de aluminiu și calciu a acidului carminic.

Lacul carmin este un lac de aluminiu și potasiu sau aluminiu – staniu al extractului de coșenilă. Extractul de coșenilă dă cu soluție de alcool o colorație roșie cu nuanțe violacee, iar cu soluții alcaline o colorație violetă. Prin tratarea extractului cu alaun și piatră de tartru[4] se obține un lac numit *crimson lac.*

Lacurile de coșenilă în acuarelă au o rezistență slabă la lumină, dar sunt mai stabile în ulei.

Coșenila devine cunoscută după descoperirea Mexicului și a fost descrisă pentru prima oară de Matioli, în 1549.

4.1.6 Kermes (roșu cârmâz)

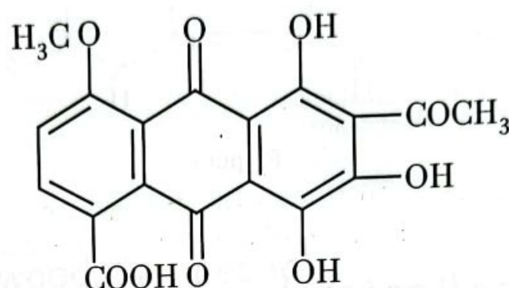
Este denumirea arabă a unuia din cei mai vechi coloranți roșii naturali, ce s-a folosit mult în antichitate de egipteni, greci, romani și în Evul Mediu, mai ales după declinul purpurei. Pliniu îl numește Cocum granum, iar romanii vermiculum.

---

[4] Piatra de tartru este tartrat acid de potasiu și rezultă în procesul de fermentare a vinului.

Se obținea din insectele femele ale unui păduche, *Cocus ilicis*, ce se găsește pe stejarul *kermes* ce crește în sudul Europei. Colorantul extras din insecte cu alcalii, conține *acid kermesic* ($C_{18}H_{12}O_9$), asemănător acidului carminic, care cu alaunul formează un lac roșu, nerezistent la lumină. A fost folosit la decorarea manuscriselor. Cei doi coloranți, kermesul și carminul, asemănători ca proveniență și compoziție chimică, mai erau cunoscuți la noi sub numele de *roșu cârmâz*.

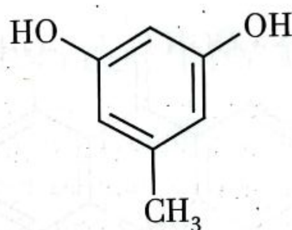
În regiunile noastre, tot *cârmâz* se numea și colorantul roșu (antocian) extras din planta *Phytolacca americana L.*, folosit exclusiv pentru vopsitul fibrelor textile[5].



acid kermesic

4.1.7. Turnesol

Colorant extras din semințele plantei *Crozofora tinctoria*. Are o culoare roșie, dar în mediu alcalin culoarea virează în albastru. În mediu neutru are o culoare violetă. S-a folosit în Evul Mediu printre altele și în pictarea manuscriselor. Substanța colorantă de bază este *orcina* (5 metil resorcina).



orcina
(5 metilresorcina)

4.1.8. Purpura

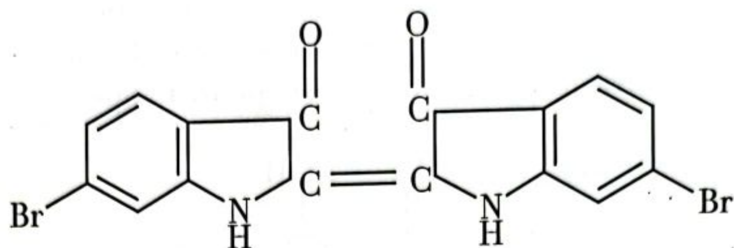
Una din cele mai vechi și mai celebre materii colorante antice, este *Purpura de Tyr* sau *Purpura antică*. Colorantul se extrăgea de fenicieni din moluștele *Murex brandaris* și *Purpura haemostoma*, ce trăiesc în Mediterana orientală. Printr-o prelucrare laborioasă și secretă a acestora, se obținea un colorant ce se vindea la un preț foarte ridicat. Din 12.000 moluște se obțineau 1,4 g de colorant. Purpura este amintită de Pliniu și de Vitruviu și a fost folosită mult de împărații romani.

---

5 Pamfile, T., Lupescu, M.,*Cromatica poporului român*, Librăriile Socec et Comp. și C. Sfetea, București 1914, p. 55.

Din punct de vedere chimic, purpura este 6,6'-dibromindigo.

Este un colorant rezistent la lumină, la alcali. Este descompusă de acizi la cald. După căderea imperiului bizantin prepararea purpurei încetează, colorantul fiind înlocuit cu alții mai ieftini.



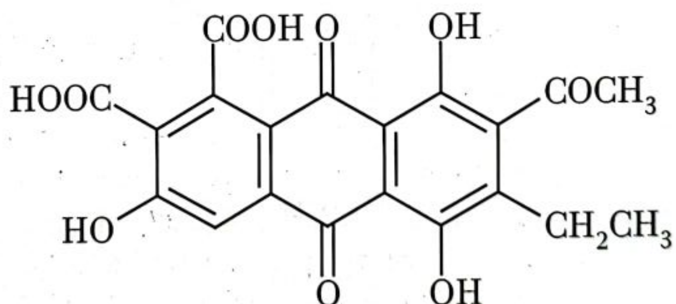
Purpura

4.1.9. Lacul indian (Lac Lake)

Este un colorant organic, natural, provenit din secreția rășinoasă a larvelor insectei *Cocus lacca* (ce produce rășina shellac) ce trăiește pe diferite specii de arbori (*Accacia sp. Butea frondosa, Aleuritis luccifera, Ficus* sp.) ce cresc în India.

Se obține ca produs secundar la rafinarea shellacului cu soluții fierbinți de carbonat de sodiu. Prin tratarea ulterioară a soluțiilor cu alaun, se obține lacul.

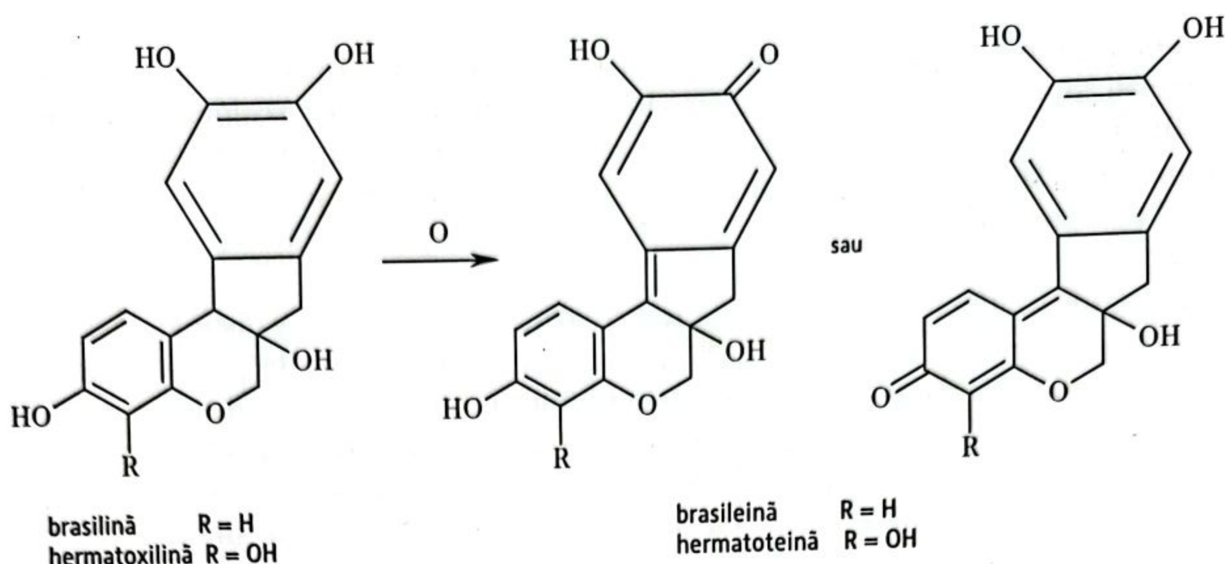
Principalul colorant este acidul laccaic sau sărurile sale. Compoziția este asemănătoare carminului, dar culoarea este mai slabă.



Acid laccaic

4.1.10. Lemnul de Brazilia (Santal roșu, nuc indian)

Este denumirea unui colorant natural extras din lemnul de *Caesalpinia brasiliensis* ce crește în India, Ceylon, Brazilia. Extractul de lemn de Brazilia este obținut prin fierberea rumegușului de lemn cu apă și concentrare în vid. Leucoderivatul (incolor) este *brasilina* (derivat cromanic cu structură fenolică). Expusă la aer trece în *brazileină* (cu structură chinoidă) de culoare roșie-închisă. S-a folosit pentru vopsitul bumbacului și a lânii în roșu - portocaliu, roșu închis.



4.1.11. Băcan (Logwood, Campeche)

Băcanul este numele unui alt colorant roșu extras din „lemnul de băcan" - *Haematoxylon campechianum*, ce crește în Mexic și America Centrală.

Culoarea se datorează *hematoxilinei*, un produs asemănător ca structură și proprietăți cu brasilina. Prin oxidare la aer trece în *hemateină* de culoare roșie-brună.

Cu diferiți mordanți formează lacuri brune, roșii - brune sau negre, insolubile în apă. Lacurile dau cu alcali soluții albastre-violet, iar cu acizii soluții roșii.

Nu rezistă la lumină. La noi, băcanul s-a folosit mult pentru vopsirea ouălor roșii.

4.2. Coloranți organici de sinteză. Generalități

Cerințele din ce în ce mai mari pentru materii colorante, industrializarea proceselor de vopsitorie și prețurile mari cerute pentru o gamă variată de culori naturale rezistente, au condus la dezvoltarea industriei coloranților de sinteză în mod continuu și intens. Rezistența coloranților naturali a fost într-o oarecare măsură supraapreciată și considerată în totalitate superioară coloranților sintetici. Astăzi se știe că prin utilizarea coloranților sintetici se poate obține o bogată paletă de culori cu rezistențe superioare coloranților naturali.

Prima substanță folosită drept colorant sintetic a fost *acidul picric*, descoperit în 1770 și folosit la colorarea mătăsii în 1849 și apoi la colorarea lânii. Culorile obținute cu acid picric erau frumoase, dar aveau o rezistență scăzută la lumină. Un alt colorant a fost *murexidul* descoperit în 1853. Descoperirea *moveinei* de către Perkin în 1856 constituie o dată istorică ce semnifică începutul unor intense cercetări privind producerea de coloranți sintetici.

Nu este locul să intrăm în amănunte privind istoria dezvoltării coloranților de sinteză. Menționăm numai că cercetările asupra stabilirii structurii coloranților naturali efectuate începând din a doua jumătate a secolului al XIX-lea, au condus la apariția primilor coloranți organici de sinteză, ca alizarina (1868) și indigoul (1880). Sintezele

acestor coloranţi a însemnat înlocuirea produselor naturale respective cu coloranţi artificiali, fapt ce a condus la desfiinţarea industriei producătoare de coloranţi naturali.

Industria coloranţilor de sinteză s-a dezvoltat foarte mult, existând astăzi numeroase clase de coloranţi pentru colorarea fibrelor textile şi a altor materiale.

Clasificarea coloranţilor de sinteză se poate face după structura lor chimică sau după proprietăţile tehnologice, criteriu cel mai des folosit deoarece ia în consideraţie proprietăţile lor tinctoriale. Pe scurt, după o asemenea clasificare se disting:

• *Coloranţi acizi* - conţin în molecula lor un anion colorat, de obicei gruparea sulfonică ($-SO_3H$). Se folosesc la vopsirea fibrelor proteice în băi acide.

• *Coloranţi bazici* - conţin în molecula lor un cation colorat, de obicei grupări aminice; ei vopsesc fibrele proteice în băi neutre sau acidulate slab cu acid acetic. Precipitatele coloranţilor bazici cu argile de fixare dau culorile de var pentru zugrăveli şi pictură decorativă.

• *Coloranţi substantivi* sau *direcţi* - vopsesc direct din baie neutră, la 80 - 90 °C în prezenţa unui electrolit ($NaCl$, Na_2SO_4), atât fibrele celulozice, cât şi cele proteice. Coloranţii substantivi trebuie să posede în molecula lor grupe capabile de a forma legături de hidrogen cu grupările $-OH$ ale celulozei.

• *Coloranţi de mordanţi* - vopsesc fibrele tratate în prealabil cu anumite săruri minerale (alaun de potasiu, tanin, etc) denumite mordanţi, care înlesnesc fixarea colorantului pe fibră, interpunându-se între fibră şi colorant, formând un complex chelatic denumit „lac" (v. alizarina).

• *Coloranţi de developare* - sunt coloranţi insolubili ce se formează direct pe fibră (v. pigmentul roşu para).

• *Coloranţii de cadă* - sunt coloranţi insolubili, cu caracter neutru; metoda de vopsire constă în solubilizarea colorantului prin reducere (cu hidrosulfit, clorură stanoasă, etc) când se obţine un leucoderivat care se fixează pe fibre. Prin expunere la aer are loc oxidarea leucoderivatului şi regenerarea colorantului care rămâne fixat trainic pe fibră; coloranţii de cadă vopsesc bumbacul şi lâna. Coloranţii de cadă se numără printre cei mai rezistenţi coloranţi pentru lână. Un exemplu clasic pentru acest tip de coloranţi îl constituie indigoul.

• *Coloranţi de sulf* - coloranţi macromoleculari insolubili în apă, obţinuţi prin sulfurarea unor combinaţii organice; modul de vopsire se aseamănă cu cel al coloranţilor de cadă, reducerea colorantului făcându-se cu sulfură de sodiu. Regenerarea leucoderivatului se face prin expunerea fibrei la aer. Aceşti coloranţi se folosesc numai pentru bumbac, datorită alcalinităţii băilor. Vopsirile sunt rezistente la lumină şi la apă, dar nerezistente la clor.

• *Coloranţii de dispersie* - se folosesc la vopsirea textilelor sintetice şi tip acetat. Ei sunt insolubili, dar se dispersează cu uşurinţă în apă cu substanţe tensioactive.

• *Coloranţii reactivi* - se fixează pe fibre prin reacţii chimice, formând legături covalente cu substanţele fibrei. Se obţin vopsiri foarte rezistente pentru fibre celulozice, proteice şi poliamidice. Coloranţii reactivi conţin în molecula lor, pe lângă grupările „cromogene" şi „solubilizante", şi grupări „reactive" grefate pe „resturi purtătoare" capabile să reacţioneze cu fibra.

Capitolul 5

Lianți. Considerații generale

O serie de substanţe au proprietatea de a lega diferite materiale între ele, în scopul obţinerii unui produs cu structură nouă. Astfel, pentru a obţine un strat de culoare pigmenţii sunt legaţi de suportul pe care sunt aplicaţi cu ulei, emulsii diverse, sau cu var. Tot aşa, pentru a obţine un grund, particulele de praf de cretă sunt legate cu clei sau pentru a obţine un mortar respectiv o tencuială, granulele din nisip sunt legate între ele şi de un zid cu var.

Aceste materiale de legătură ca: uleiul de in, cleiul sau varul, se numesc *lianţi*. În aceeaşi categorie a lianţilor intră şi alte materiale, cum este ipsosul, care serveşte la obţinerea unor preparaţii ale suporturilor de pictură, sau tencuieli ca atare, adausurile altor materiale fiind în general mici.

Nu trebuie confundată noţiunea de liant cu noţiunea de *adeziv*, folosită pentru acele substanţe cu caracter macromolecular, care au rolul principal de a lipi două materiale (numite *aderenţi*) între ele[1], prin intermediul unei pelicule.

Între substanţele folosite ca lianţi sau ca adezivi există o legătură strânsă, multe dintre ele fiind folosite în ambele scopuri, ca de exemplu cleiul animal.

Substanţele folosite ca lianţi fiind de origine organică (uleiul, cleiul, amidonul, etc) sau minerală (varul, ipsosul, argila), au procese de întărire diferite. Lianţii împrumută caracterul lor culorilor respective (culori de ulei, tempera, acuarele, guaşe, etc) sau picturilor (pictură cu var, pictură în frescă).

5.1. Lianţi anorganici. Materiale de construcţie

În această categorie intră o serie de substanţe de origine minerală care leagă între ele diferite materiale granulare sau care pot fi în cantitate mare, fără adaosuri, cum este de exemplu, ipsosul.

Materialele care au rolul de lianţi anorganici trebuie să îndeplinească unele condiţii, ca de exemplu să formeze cu apa un amestec plastic care să adere la materialele ce urmează a fi legate şi să se întărească într-un anumit timp fără să producă variaţii mari de volum.

---

[1] Legăturile care se formează între aceste componente sunt legături de suprafaţă. Între adezivii şi aderenţii nepolari se manifestă legături de tip Van der Waals, iar între aderenţi polari (sticlă, lemn, metal) şi adezivi polari (epoxi, amidon) se manifestă legături de hidrogen; legături chimice de tip ionic sau covalent se manifestă mai rar.

În funcție de comportarea lor la întărire și după întărire, lianții minerali se clasifică în *lianți nehidraulici* și *lianți hidraulici*. Lianții *nehidraulici*, se întăresc în mediu uscat și nu rezistă la apă. În această categorie intră lianți naturali, (argila) și unii lianți fabricați (varul gras, ipsosul). Lianții *hidraulici* se întăresc în mediu umed sau chiar în apă și rezistă la apă.

După materia primă și după procesul tehnologic de fabricare, lianții hidraulici pot fi *clincherizați sau neclincherizați*. Lianții *clincherizați* sunt fabricați prin ardere la temperaturi ridicate, când au loc topiri parțiale ale materialelor, ceea ce are drept urmare reducerea porozității materialului obținut. În această categorie intră cimenturile precum și lianții obținuți prin amestecarea unor lianți nehidraulici cu adausuri de substanțe active. Lianții hidraulici *neclincherizați* sunt fabricați la temperaturi mai joase, fără a se forma topituri, materialul obținut fiind poros. În această categorie intră varul hidraulic.

5.1.1. Varul

Varul este oxid de calciu (CaO). Oxidul de calciu nu se găsește liber în natură, nefiind stabil. Se găsește combinat în diferite minerale sau roci.

Varul se obține prin descompunerea termică a carbonatului de calciu conținut în diferite roci. În funcție de caracteristicile materiei prime din care se fabrică, rezultă diferite sortimente de var.

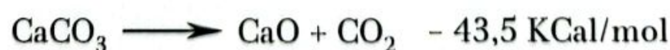
După clasificarea mai veche, pe care o prezentăm mai jos (fiind cea mai cunoscută la noi), există următoarele sortimente de var[2]:

- varul *gras*, obținut dintr-un calcar cu un conținut în carbonat de calciu de minim 95%;
- varul *slab*, provenit dintr-un calcar cu conținut mai ridicat în impurități argiloase, caracteristic calcarului marnos (6 - 12%);
- varul *hidraulic*, obținut dintr-o marnă calcaroasă (conținut în argilă 12 - 24%);
- varul *roman*, în situația în care conținutul în impurități argiloase al materiei prime crește până la 40% (marnă).

În standardul european SR ENV 459-1, asimilat de Institutul Român de Standardizare (actualmente Asociația Română de Standardizare), se dau definițiile mai multor tipuri de var folosit în construcții[3].

5.1.1.1. Var gras

Se fabrică prin descompunerea termică a calcarului cu 95% $CaCO_3$, numit *piatră de var*:



$$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2 \quad - 43{,}5\ \text{KCal/mol}$$

---

[2] După Steopoe, Al., *Materiale de construcție*, Editura Tehnică, București 1964, p. 140.

[3] După acest standard, diferitele tipuri de var pentru construcții sunt clasificate în funcție de conținutul în CaO - MgO sau, în cazul varurilor hidraulice, de rezistența lor la compresiune, distingându-se mai multe sortimente de var calcic, var dolomitic și var hidraulic.

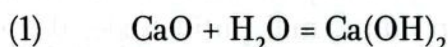
Disociația termică a carbonatului de calciu începe pe la 600 °C și este completă la 908 °C. Industrial, se lucrează la temperaturi mari (1100° - 1200 °C), deoarece stratul superficial de oxid de calciu format pe bulgării de piatră de var, fiind poros, este un izolant termic și împiedică transmisia căldurii către interiorul pietrei.

Dacă piatra de var se arde la temperaturi mai ridicate de 1200 °C se formează cu impuritățile argiloase din piatra de var, aluminați de calciu fuzibili, ce compactează oxidul de calciu care reacționează astfel lent cu apa, în procesul de stingere. Acest lucru atrage după sine stingerea lui în operă, lucru remarcat prin împușcăturile ce se produc în tencuielile în care se folosește un astfel de var. Dacă arderea se face la temperaturi mai joase, rămâne calcar nears sau ars parțial.

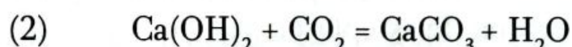
Industrial, varul se obține în cuptoare cu funcționare continuă. La sate se mai folosesc încă și astăzi cuptoare cu funcționare discontinuă. Aceste cuptoare sunt neeconomice, consumă mult combustibil. Dacă acest combustibil este lemnul, se obține în schimb un var de bună calitate, cel mai bun pentru frescă[4].

Varul obținut prin ardere cu cărbuni de pământ, conține sulfat de calciu (gips), ce provine din gazele sulfuroase rezultate din arderea cărbunilor, care reacționează cu oxidul de calciu sau cu calcarul. Acest var nu este bun pentru frescă, deoarece reprezintă o sursă de eflorescențe.

Varul gras se caracterizează printr-o stingere violentă cu apa, degajând o mare cantitate de căldură. Se produce totodată și o creștere mare de volum. Un metru cub de var gras dă prin stingere 2,8 - 3,5 m^3 de var stins. Oxidul de calciu obținut prin arderea marmurei (calcar recristalizat metamorfic cu structură macrocristalină), se stinge mai lent, cu o cantitate mai mică de apă. Păstrat mai mult timp în aer, varul gras în bulgări absoarbe umezeala din aer și dioxid de carbon, pulverizându-se. Aceste transformări sunt reprezentate în reacțiile 1 și 2:



(1) $CaO + H_2O = Ca(OH)_2$



(2) $Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O$

Din aceste considerații s-a extins comercializarea varului gras stins în praf, cunoscut și sub numele de *var hidratat*, un material pulverulent, alb. El se obține prin stingerea bulgărilor de var cu o cantitate limitată de apă. Sortimentul cel mai bun pentru pictura în frescă este varul stins sub formă de pastă.

Stingerea varului se face cu apă dulce, fără impurități, în căzi de lemn (varnițe), prin amestecarea bulgărilor de var cu o cantitate de 3 - 4 ori mai mare de apă. Amestecarea trebuie făcută continuu pentru a se evita recoacerea varului[5]. După terminarea procesului de stingere, conținutul varniței se trece printr-un ciur în groapa de var, unde se lasă să se matureze cel puțin șase luni.

---

[4] Varul obținut prin ardere cu lemne poate conține și resturi de cărbune de lemn, mai ales când acesta provine din zona inferioară a cuptorului, în apropierea locului unde se introduc lemnele pentru ars. La eliminarea bulgărilor de var din cuptor, se mai antrenează la lopată și resturi din lemnul carbonizat. Prezența urmelor de cărbune din mortarele de tencuieli, așa cum se observă la unele monumente (Voroneț, Humor, etc) se explică în acest fel.

[5] Dintr-o tonă de var bulgăre (un metru cub), prin stingere, se obțin 2,2 - 2,5 metri cubi de var pastă.

În groapa de var, părțile nestinse mai mici ce au trecut prin ciur, se sting sau cad pe fundul gropii, excesul de apă absorbindu-se în pământ odată cu o parte din sărurile minerale solubile din var. Laptele de var obținut prin procesul de stingere se transformă în pastă de var. Aceasta este un gel de micele de hidroxid de calciu puternic hidratate, cu o structură tridimensională, în ochiurile căreia se află o soluție saturată de hidroxid de calciu.

În timp se produc modificări ale gelului din pasta de var, aceasta putând să suporte un adaos de nisip mai mare fără a-și pierde plasticitatea. Cu cât pasta de var stă mai mult timp în groapă, cu atât mortarul este mai bun. Pentru pictura în frescă vechimea pastei de var este o caracteristică esențială pe care trebuie să o îndeplinească varul, pentru ca acesta să nu se stingă în operă, să nu mai „împuște". Pentru asemenea utilizări, o vechime de 2 - 3 ani este considerată acceptabilă.

Pentru conservarea varului în groapă, aceasta se acoperă cu un strat de nisip și apoi unul de pământ. Se evită astfel pătrunderea aerului și prevenirea înghețului. Se face și un acoperiș provizoriu pentru a preîntâmpina infiltrarea apei.

Pasta de var lăsată la aer se carbonatează și se întărește lent, numai după ce se usucă (începând de la suprafață către interior).

Folosirea soluțiilor de hidroxid de calciu pentru **consolidarea picturilor murale** nu a dat rezultatele scontate, din cauza solubilității mici a acestuia în apă (0,17 g/l). Cantitățile mari de soluții de hidroxid de calciu (apă de var) ce trebuie manipulate conduc la umezirea excesivă a pereților și la apariția unui „voal alb" pe pictură. Studii recente[6] au ajuns la concluzia că, pentru consolidări, dispersiile de hidroxid de calciu în alcool 1-propilic conduc la rezultate remarcabile. Solubilitatea hidroxidului de calciu în alcool 1-propilic este de 3 ori mai mare decât cea a hidroxidului de calciu în soluții saturate apoase, dispersiile astfel obținute fiind mai stabile. Alcoolul 1-propilic având o toxicitate ridicată și mai puțin accesibil, s-a încercat folosirea alcolului isopropilic, mai ușor de procurat, mai puțin toxic, dar care dizolvă mai puțin hidroxid de calciu decât alcoolul 1-propilic. Probele experimentale efectuate pe unele șantiere nu au dat rezultatele așteptate.

Liantul pigmenților în pictura pe tencuiala proaspătă de var (în frescă) este carbonatul de calciu provenit prin carbonatarea hidroxidului de calciu din tencuiala proaspătă de var (intonaco). Din această cauză, pentru acest gen de pictură, este necesară o tencuială bogată în hidroxid de calciu (var gras). Prin operația de sclivisire a tencuielii (operație specifică picturii în frescă), soluția de hidroxid de calciu iese la suprafață și, prin procesul de carbonatare, înglobează pigmenții aplicați de pictori sub forma suspensiei lor în apă sau apă de var. Pentru a realiza o bună carbonatare a stratului de culoare, sclivisirea și aplicarea pigmenților trebuie efectuată într-un moment optim, apreciat de pictor. Depășirea acestui moment înseamnă ratarea procesului de carbonatare[7] prin care stratul de culoare este intim legat de tencuiala suport.

---

[6] Giorgi, R., Dei, L., Baglioni, P., *A New Method for Consolidating Wall Paintings Based on Dispersions of Lime in Alcohol*, Studies in Conservation 45 (2000), p. 154 - 161.

[7] În acest caz, pigmenții se desprind cu ușurință (fenomen cunoscut sub numele de „pulverulență") sau stratul de culoare se exfoliază.

5.1.1.2. Mecanismul de întărire a mortarelor de var gras

Când se aplică o tencuială din mortar de var pe un zid de cărămidă sau când se chituieşte cu mortar o lacună în tencuială, umiditatea din mortar este absorbită de cărămidă sau de tencuiala veche. Totodată este absorbită şi apa din gelul de var obţinându-se o primă fază de întărire fizică. Această fază se caracterizează prin apariţia unor fisuri, ca urmare a contractării mortarului prin pierderea apei şi a rigidităţii lui, datorită prezenţei nisipului. Porozitatea mortarului creşte.

După întărirea fizică ce se produce repede, urmează faza de întărire finală, chimică, ca urmare a reacţiei varului cu dioxidul de carbon din aer. Această fază de lungă durată, conduce la mărirea rezistenţei mecanice a mortarului şi are loc după reacţia de carbonatare (2) (v. cap. 5.1.1.1 şi nota 8).

Carbonatul de calciu format se prezintă sub forma unor cristale mici ce se întrepătrund unele cu altele mărind frecarea între ele, respectiv rezistenţa mecanică a mortarului.

O mărire a rezistenţei mecanice a mortarului se produce şi prin amestecarea varului cu nisip, praf de cărămidă sau alte materiale ce conţin silice sau alumină activă. În aceste condiţii se formează pe lângă carbonat de calciu şi silicaţi şi aluminaţi de calciu (v. varuri hidraulice).

Apa, prezentă în tencuială şi în zid, este de mare însemnătate pentru realizarea unei prize corecte. Cantitatea de apă din mortar scade în timp, atât prin absorbţia ei în zid, cât şi prin evaporare. Pentru ca absorbţia apei din mortar să se facă mai lent, zidul trebuie să fie bine umezit înainte, iar pentru limitarea pierderilor prin evaporare, în special pe timp călduros, prin acoperirea suprafeţei respective cu folii de plastic şi prin pulverizarea apei.

5.1.1.3. Varuri hidraulice

Prin arderea unor calcare marnoase sau a unor marne calcaroase se obţin varurile hidraulice, adică varuri care se întăresc şi rezistă în mediu umed (v. cap. 5.1.1).

Pentru a obţine mortare cu proprietăţi hidraulice, în lipsa varului hidraulic, se pot adăuga în mortarele obişnuite din var gras, la temperatura ambiantă, unele materiale ce au suferit în prealabil o încălzire puternică şi care conţin procente importante de *silice* (SiO_2) *şi alumină* (Al_2O_3) *active* (ce pot reacţiona cu varul în prezenţa apei).

Asemenea materiale sunt cenuşile vulcanice (cunoscute sub numele de puzzolane sau pământ de Santorin), tufurile vulcanice (tras), cenuşile de termocentrale, zgura de furnal, ceramica arsă, diatomit, etc. Silicea activă, principalul component al cenuşilor

---

[8] Faza a 2-a de întărire a mortarelor de var poate dura foarte mult. La demolarea în anul 1965 a cetăţii de pe insula Ada Kaleh (sec. 18), s-a găsit într-o zonă a porţii nr. 1, unde exista o boltă masivă, un strat foarte gros de mortar de var necarbonatat, moale. O situaţie asemănătoare s-a întâlnit şi la Biserica Domnească din Curtea de Argeş cu prilejul demolării (în 1985) a bolţii clopotniţei (din secolul al XVIII-lea) pe sub care se intră în incintă. O situaţie asemănătoare este semnalată şi de prof. Al. Steopoe (loc. cit., p. 122) în pilele podului de peste Someş de la Ilva Mică demolate după 100 ani vechime şi la vechile fortificaţii ale oraşului Viena, după 300 ani vechime. După prof. Steopoe, carbonatarea nu ar fi posibilă dacă mortarul nu şi-ar fi mărit porozitatea din cauza absorbţiei apei de către cărămizi.

vulcanice, se formează în procesul de răcire bruscă a lavei pulverizate în atmosferă cu prilejul erupţiilor vulcanice.

Mortarele hidraulice s-au folosit din antichitate. Multe din construcţiile romane erau făcute cu asemenea mortare.

Mortare hidraulice obţinute din var gras, bucăţele ceramice şi praf de cărămidă s-au folosit la mozaicul roman din Constanţa[9], la soclul bisericii Fundenii Doamnei din Bucureşti, la tencuielile frescelor exterioare din Bucovina şi în multe alte locuri[10].

Aprecierea gradului de hidraulicitate al unui var sau mortar hidraulic, se face prin *modulul de bazicitate sau hidraulicitate*. Matematic, acesta este raportul dintre oxizii bazici şi cei acizi:

$$M_h = \frac{\%\,CaO + \%\,MgO}{\%\,SiO_2 + \%\,R_2O_3}$$

R_2O_3 reprezintă suma procentelor oxizilor de fier şi de aluminiu (Fe_2O_3 + Al_2O_3).

Cu cât varurile sau mortarele conţin cantităţi mai mari de SiO_2 şi R_2O_3 active, cu atât mai mult creşte rezistenţa lor în mediu umed. În funcţie de valoarea modulului de hidraulicitate, mortarele se clasifică astfel:

- mortare nehidraulice ($8 < M_h$)
- mortare mediu hidraulic ($3 < M_h < 8$)
- mortare hidraulice ($M_h < 3$)

O clasificare a varurilor hidraulice foarte interesantă, care pune în evidenţă raportul ce există între conţinutul în argilă al materiei prime, modulul de hidraulicitate şi durata de întărire a varului este redată în tabelul 5 (după Iung[11]).

Tipuri de var hidraulic

Tabelul 5

Varietatea de var hidraulic	Conţinutul de substanţe argiloase în materia primă (%)	Modulul de bazicitate (hidraulicitate)	Durata de întărire (zile)
Slab hidraulic	5 - 8	1,0 - 6,0	15 - 30
Mediu hidraulic	8 - 15	6,0 - 3,0	10 - 15
Obişnuit	15 - 20	3,0 - 2,5	5 - 10
Foarte hidraulic	20 - 23	2,5 - 1,8	2 - 5
Total hidraulic	23 - 30	1,8 - 1,3	1

Cu cât materia primă este mai bogată în argilă, cu atât varul este mai rezistent la acţiunea apei, iar rezistenţele mecanice la întindere şi compresiune sunt mai mari.

[9] Moraru, D., Răsnovanu, A., *Cercetări asupra materialelor de construcţii utilizate la edificiul roman cu mozaic din Constanţa*, Revista Construcţiilor şi a Materialelor de Construcţii, nr. 10, 1960, vol. 12, p. 527 - 534.

[10] Istudor, I., *Consideraţii tehnice asupra unor picturi murale din Romania*, Revista Monumentelor Istorice, anul LXXXII, nr. 1, 2001 - 2003, p. 76 - 100.

[11] Iung, V. N., *Bazele Tehnologiei Lianţilor*, Editura de Stat pentru Arhitectură şi Construcţii, Bucureşti, 1954, p. 150.

Noi tipuri de mortare cu proprietăţi hidraulice sunt produse în Italia şi cunoscute sub denumirea de PLM[12]. Aceste mortare conţin 50% var hidraulic desalinizat, materiale de umplutură (cuarţite, argilă fină, talc), superfluidizanţi şi alţi aditivi. Sunt recomandate pentru injectări şi chituiri de tencuieli diverse, pentru consolidarea frescelor şi mozaicurilor. Conform prospectelor, aceste mortare sunt lipsite de săruri solubile.

Produsul comercializat sub numele de Ledan TB 1, fabricat tot în Italia, este un amestec hidraulic obţinut dintr-un liant format din ciment alb şi var hidratat, filer din cuarţ şi praf de ardezie şi aditivi (fluidificatori, agenţi de antisedimentare, agenţi de spumare, întârzietori de priză, etc). Conţine săruri solubile.

5.1.1.4. Varul dolomitic

Varul dolomitic numit şi *var slab* sau *var cenuşiu*, este obţinut dintr-o materie primă ce conţine dolomit (o rocă alcătuită din carbonat de calciu şi magneziu). Cantitatea de oxid de magneziu depăşeşte 5%. Caracterizarea varului după conţinutul în oxid de magneziu, se face prin determinarea *modulului magnezian*:

$$M_{mg} = \frac{\%\,CaO}{\%\,MgO}$$

Dacă valoarea modulului este mai mare de 10, varul este gras; dacă valoarea raportului este mai mică, varul este un *var magnezian*.

Stingerea varului dolomitic nu se face aşa de violent ca la varul gras, căldura dezvoltată nu este aşa de mare, iar creşterea de volum este mai mică de numai 1,5 - 1,8 metri cubi var pastă dintr-un metru cub de var bulgări.

Mortarele ce conţin var dolomitic se întăresc ceva mai greu decât celelalte tipuri de mortare şi sunt mai puţin plastice.

Conform standardului SR ENV 459-1, varul dolomitic se fabrică în trei calităţi (hidratat, semihidratat şi total hidratat) şi conţine hidroxid de calciu, oxid şi hidroxid de magneziu în cantităţi ce depind de tipul varului.

5.1.1.5. Tipuri tradiţionale de mortare de var

• Adăugarea în mortarul de tencuială a carbonatului de calciu măcinat face ca acesta să poată fi pus în operă mai uşor, accelerează întărirea şi măreşte puţin rezistenţa acestora. După Iung[13], metoda de carbonatare parţială a fost folosită în Rusia. Carbonatarea se făcea prin păstrarea pastei de var la aer, amestecând repetat, astfel că după un timp se obţinea un var bun pentru o tencuială trainică. Conţinutul în carbonat de calciu nu trebuia să depăşească o treime din cantitatea totală de var pentru a nu se micşora rezistenţa mecanică.

• Alte tipuri de mortare folosite pentru zidărie, erau mortarele aplicate la cald. În principiu, aceste mortare se obţineau prin adăugarea nisipului în targa de stingere a

---

[12] PLM este un mortar denumit după iniţialele inventatorilor (Paolo şi Laura Mora) şi se fabrică în mai multe sortimente.

[13] Iung, V. N., *Bazele tehnologiei lianţilor*, loc. cit., p. 63.

varului. În acest mod se mărea cantitatea de silicat de calciu din mortar, prin reacţie la cald cu silicea activă din nisip şi totodată se favoriza reacţia varului cald cu cărămida sau piatra de construcţie mărind aderenţa sa la elementul de zidărie.

• Varuri cu utilizări mai speciale se obţineau prin adăugarea de seu sau ulei vegetal în momentul stingerii varului. Se obţineau în acest mod săruri de calciu ale acizilor graşi din seul ce se hidroliza la cald, cu proprietăţi hidrofuge şi aderenţă mai bună la perete.

• Adăugarea laptelui degresat (smântânit) în găleata de var pentru văruit, se practica destul de des. Toate componentele proteice din lapte reacţionau cu varul, producând proteinaţi de calciu, insolubili sau puţin solubili în apă.

5.1.2. Gipsul

Gipsul este unul din materialele de construcţie folosit din antichitate, de către romani, egipteni şi alte popoare din zonele deşertice ale Orientului Mijlociu. Datorită sensibilităţii lui la apă, gipsul se folosea în regiunile umede doar la lucrări de interior.

A fost folosit mult la prepararea panourilor pentru pictura în tempera şi pentru prepararea pereţilor pentru pictura în ulei, obicei menţinut şi în zilele noastre.

Gipsul este o rocă sedimentară, răspândită în natură sub formă de mase compacte sau fibroase, albe sau colorate datorită oxizilor de fier, microcristaline sau cu cristale lamelare, transparente.

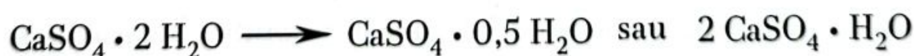
Din punct de vedere chimic este sulfat de calciu dihidrat ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$). Greutatea specifică este 2,3, iar duritatea 2.

O altă rocă pe bază de sulfat de calciu este *anhidritul* ($CaSO_4$), o rocă cu structură compactă, cristalină, mai dură decât gipsul cristalizat, cu greutatea specifică de 2,8 – 3,0. Anhidritul absoarbe lent apa trecând în gips, cu variaţia respectivă de volum.

5.1.2.1. Alte tipuri de sulfat de calciu

Prin încălzire treptată, gipsul pierde apa de cristalizare şi trece într-o serie de produse (ipsos, anhidrit, ciment de pardoseală, etc).

Prin încălzire la 128 °C, gipsul pierde o parte din apa de cristalizare şi trece în sulfat de calciu semihidrat sau ***ipsos***, cu structură cristalină, în ace sau prisme:



$$CaSO_4 \cdot 2\,H_2O \longrightarrow CaSO_4 \cdot 0{,}5\,H_2O \quad \text{sau} \quad 2\,CaSO_4 \cdot H_2O$$

În funcţie de conducerea procesului tehnologic[14] se obţin două tipuri de sulfat de calciu semihidrat (tipul α şi tipul ß cu proprietăţi fizico-mecanice puţin diferite. Prin încălzirea gipsului în atmosferă umedă, la o presiune de vapori de apă de 1,3 atmosfere, se obţine forma α, alcătuită din cristale lungi, aciculare. Prin încălzire în spaţii deschise pentru degajarea apei rezultate, se obţine forma ß alcătuită din cristale mici. Acest ipsos este ipsosul de construcţii.

Forma α necesită mai puţină apă pentru obţinerea unei paste (40 – 45%), gipsul este mai puţin poros şi are o rezistenţă mecanică mai mare decât forma ß care necesită mai multă apă pentru obţinerea unei paste normale (60 – 65%).

---

[14] Iung, V. N., op. cit., p. 77.

Încălzit mai departe, la 163 °C, gipsul semihidrat pierde total apa de cristalizare, și trece în *anhidrit solubil* ($CaSO_4$), păstrându-și forma cristalină. Industrial, gipsul se încălzește la temperaturi de 200 - 250 °C, când se obține *ipsosul de construcții* precum și anhidrit solubil. *Ipsosul de modelaj* se obține dintr-o materie primă mai pură și o priză mai rapidă.

Prin încălzire la temperaturi mai mari de 250 °C, anhidritul solubil trece în *anhidrit insolubil*, transformându-și forma cristalină. Acest produs nu mai face priză cu apa și servește la fabricarea *cimentului de anhidrit*. Industrial, produsul se amestecă cu activatori și se încălzește la 600 °C.

Încălzit la 900 - 1300 °C, gipsul se descompune parțial într-un sulfat bazic, $CaSO_4 \cdot y\ CaO$. Oxidul de calciu format activează reacția de hidratare a sulfatului de calciu pentru a trece în dihidrat. Produsul se numește *ipsos de pardoseală*, un material rezistent, dur.

Prin amestecarea ipsosului cu soluții de alaun sau borax, urmat de o deshidratare la 900 °C, se obține un material folosit la imitarea marmurei.

Prepararea gipsului pentru grunduri se făcea prin arderea pietrei de gips în cuptoare bine încălzite. O metodă pentru prepararea lui este dată în *Cartea de Pictură* a lui Dionisie din Furna[15]. Astfel, după scoatere din cuptor și răcire, gipsul ars se prelucra prin pisări, frământare cu apă și arderi repetate. Produsul obținut după indicațiile lui conținea, pe lângă gips semihidrat, anhidrit solubil și probabil anhidrit insolubil, în diferite proporții. Se păstra ca atare și se folosea prin amestecare cu soluție de clei la nevoie. Aceleași indicații sunt date și de Gheorghe (Gheronte) Zugravu[16] în Erminia sa.

5.1.2.2. Priza ipsosului și întărirea lui

Prin amestecarea gipsului semihidrat și a anhidritului solubil (componenții activi din ipsosul de construcții sau de modelaj) cu apa, se obține o pastă plastică ce se întărește destul de repede, dezvoltând căldură. Se spune că ipsosul a făcut priză. Priza se produce ca urmare a reacției ipsosului solid cu apa și formarea dihidratului, precum și în urma dizolvării ipsosului în apă (solubilitate 1%) și formării dihidratului (solubilitate cca. 0,2%). Soluția se suprasaturează în dihidrat care cristalizează. Pe măsură ce cristalizează și iese din soluție, o nouă cantitate de ipsos se dizolvă formând dihidrat mai puțin solubil, ce cristalizează și așa mai departe, până ce tot ipsosul a trecut în dihidrat.

Pe măsură ce cristalele de formă aciculară cresc, frecarea interioară se mărește, plasticitatea se reduce din ce în ce mai mult până se obține o masă rigidă. Ipsosul a făcut priză. După un timp, în aer, masa de gips se întărește prin sudarea cristalelor între ele, prin cristalizarea în continuare a gipsului dizolvat ca urmare a evaporării apei. Prin întărire, rezistența mecanică a gipsului crește.

Formarea cristalelor de gips poate fi accelerată prin adăugarea unor substanțe care provoacă o creștere a solubilității ipsosului, cum sunt alaunul, sulfatul de aluminiu, sulfatul de potasiu, clorura de magneziu, clorura de sodiu, etc.

---

[15] Dionisie din Furna, op. cit., p. 58.

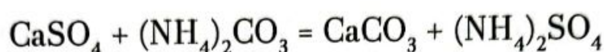
[16] Ghenadie, *Iconografia. Arta de a zugrăvi biserici și icoane bisericești*, Tipografia Cărților Bisericești, București, 1903, p. 277.

Întârzietorii de priză reduc cantitatea de apă din amestec, prelungind timpul de formare a cristalelor. Printre acestea se numără varul, amidonul, gelatina, zahărul, soluțiile de clei, etc. folosite în cantități de 0,2 - 0,5% pentru ipsosul de construcții și în procente mult mai mici pentru cel de modelaj.

5.1.2.3. Proprietăţi ale gipsului

Gipsul este un material higroscopic care nu rezistă la umezeală. O umiditate de 1% reduce rezistența gipsului cu 40%, datorită alunecării cristalelor între ele.

Gipsul este puţin solubil în apă (0,26%, la 20 °C). Solvenţii nepolari nu-l afectează. Se dizolvă în soluții de carbonat de amoniu sau hidrogencarbonat de amoniu (dicarbonat de amoniu), cu formarea sulfatului de amoniu, solubil:



$$CaSO_4 + (NH_4)_2CO_3 = CaCO_3 + (NH_4)_2SO_4$$

Reacția aceasta stă la baza unui procedeu pentru eliminarea eflorescențelor de gips de pe picturile murale[17].

În aer uscat, la o umiditate relativă mai mică de 50% și la o temperatură de 40° - 50 °C, gipsul tinde să piardă din apa de cristalizare trecând în hemihidrat[18].

5.1.3. Argila

Cele mai vechi tencuieli pictate au fost tencuielile din argilă.

Tencuieli din argilă se mai folosesc și astăzi pentru îmbrăcarea locuințelor din lemn sau din cărămizi nearse (chirpici). Argila se amestecă în acest scop cu nisip, paie tocate sau alte fibre vegetale sau animale, pentru a reduce contracțiile, respectiv fisurarea tencuielilor. Uneori tencuielile respective erau văruite sau acoperite cu straturi subțiri de caolin sau gips, în vederea pictării lor. Zidurile sau tencuielile din argilă sunt erodate de apele de infiltrație, care le pot distruge.

Diferite tipuri de argile colorate (galbene, roșii, brune, verzi) se folosesc ca pigmenți sub numele de ocru, siena, umbră. Unele sortimente (sepiolitul de exemplu), se folosește în restaurare ca agent purtător al unor soluții active. Atapulgitul, un alt sortiment de argilă, a fost folosit la obținerea albastrului Maia, prin impregnare cu indigo.

5.1.3.1. Compoziție chimică, structură, proprietăţi

Argila este o rocă sedimentară mult răspândită în natură, formată din mai multe minerale. În argila pură predomină *caolinitul*, un silicat de aluminiu hidratat ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$).

Argilele se formează în natură prin descompunerea rocilor silico-aluminoase sub influența intemperiilor (apei, îngheț - dezghețului, dioxidului de carbon din aer,

---

[17] Matteini, M., Moles, A., *Twenty Years of Application of "Barium" on Mural Paintings, Fundamentals and Discusion of the Methodology*, în ICOM, 7[th] Triennial Meeting, Copenhagen 1984, p. 84.15.15 - 84.15.19.

[18] Mora, P., Mora, L., Philippot, P., *Conservarea picturilor murale*, loc. cit., p. 71.

etc). Rocile cu un conţinut bogat în feldspat, ca cele din clasa granatului, porfirului, bazaltului, gneisului sunt cele mai importante în această privinţă. Una din rocile obţinute prin descompunerea feldspatului, este *caolinul*, o rocă aproape albă, formată din caolinit şi puţine impurităţi, cum sunt calcarul, oxizi de fier şi alte metale ce dau culoare argilelor respective.

Cea mai importantă utilizare a argilelor ca liant la prepararea tencuielilor, în ceramică, în sculptură, etc. se datorează plasticităţii unor varietăţi, în amestec cu apa. Plasticitatea este în strânsă legătură cu structura internă a argilelor. Fizic, argilele sunt formate din particule foarte fine, de formă lamelară şi de dimensiuni mici (până la 4 µm).

Cristalele sunt formate din mai multe sute de lamele (sau foiţe). O lamelă este constituită din unităţile structurale de bază ale argilei, adică din cristale tetraedrice de silice (SiO_2) şi octaedrice de alumină (Al_2O_3), dispuse în straturi separate ce alternează între ele (2–3 straturi pentru o lamelă). Aceste straturi sunt încărcate electric negativ datorită grupelor hidroxil (OH) polare ale apei de cristalizare şi reţin între ele ioni pozitivi (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+, H^+,NH_4^+).

Din combinarea acestor unităţi structurale de silice şi alumină, rezultă diferite tipuri de minerale argiloase (caolinitice, montmorionitice).

Caracterul puternic hidrofil al argilelor se datorează atragerii moleculelor polare de apă între straturile încărcate electric ale lamelelor. Când sunt supuse unui efort din afară se produce o umflare a argilei care devine plastică, deoarece lamelele alunecă între ele. Efectul plastic se obţine când cantitatea de apă este limitată la o zonă numită *câmp de plasticitate*. La o cantitate de apă mai mare, argila îşi pierde coeziunea dintre particule, se dispersează, formând o suspensie coloidală. Argilele umflate de apă sunt lipicioase, plastice, au un aspect gras şi pot fi modelate cu uşurinţă.

În atmosfera uscată, argila pierde apa, se contractă, devine fragilă, dar îşi păstrează forma.

5.1.4. Ciment Portland

Cimentul Portland este un liant hidraulic clincherizat, silicios, obţinut dintr–un amestec de calcar (75%), argilă şi alte adaosuri pentru corecţii. Compoziţia finală a unui ciment este:

- 20 – 24% SiO_2;
- 6 – 8% Al_2O_3;
- 2 – 3% Fe_2O_3;
- 64 – 67% CaO.

Amestecul de materii prime măcinate, sunt calcinate la 1450 °C, într–un cuptor rotativ, clincherul obţinut fiind răcit brusc, măcinat şi amestecat cu gips (ca regulator de priză) şi ambalat.

În timpul procesului de ardere se formează o serie de compuşi mineralogici, (*alit*, *belit* şi *celit*), care conţin compuşi chimici, ca *silicat bi şi tricalcici*, *aluminat tricalcic şi alumino-ferit tetracalcic.*

Cimentul amestecat cu o cantitate de apă, se transformă într–o pastă plastică cu caracter coloidal. Această pastă, amestecată cu nisip sau pietriş, pătrunde printre

granulele lor, umplând spaţiile goale. Prin întărirea pastei în timp, se obţine o masă rigidă, cu rezistenţă mare.

Prin amestecarea cu apă a cimentului, silicatul tricalcic trece în gel. Se spune că cimentul a făcut *priză*. În acest timp au loc reacţii de hidroliză şi hidratare a componentelor mineralogice ale cimentului.

Urmează faza de întărire care durează mult mai mult, când aluminatul tricalcic absoarbe apa din gel, întărindu-l şi legând astfel particulele de nisip. Prima fază (*priza*) este rezultatul unui *proces chimic*. Faza a doua (*întărirea*) este un *proces fizic*.

Calitatea unui ciment se apreciază după rezistenţa la compresiune după 28 de zile de întărire în apă. Aceasta este marca cimentului. Astfel un ciment marca P300, este un ciment Portland cu o rezistenţă de 300 Kg/cm^2.

În afara cimentului Portland, se mai fabrică şi alte tipuri de ciment: ciment de furnal, ciment aluminos, ciment metalurgic, etc.

Cimentul alb este un ciment fabricat din materii prime cu conţinut mic de oxizi de fier şi mangan.

***În restaurarea picturilor murale**, mortarele de ciment nu se folosesc din mai multe motive:*

• datorită diferenţei de conductibilitate termică, de duritate, de porozitate, comparativ cu mortarele de var; favorizează producerea condensului;

• datorită conţinutului în săruri solubile şi în special în gips, determină apariţii de eflorescenţe pe picturi murale;

• de asemenea, se comportă ca o barieră de vapori, favorizează condensul şi apariţia eflorescenţelor (fenomen observat în special pe bolţile suprabetonate ale bisericilor).

5.1.5. Nisipul

Nisipul constituie unul din ingredientele importante ale mortarelor folosite pentru executarea diferitor tipuri de tencuieli, atât pentru pictura murală cât şi pentru restaurări. Este prezent în tencuieli de egalizare a suprafeţei pereţilor („arriccio") cât şi în tencuielile pentru frescă („intonaco") după tradiţia occidentală[19].

Sub denumirea de nisipuri se înţeleg sfărâmături de roci diferite, cu o mărime cuprinsă între 0 - 7 mm. Nisipurile pot proveni din sfărâmături naturale sau artificiale ale rocilor. Conform STAS 1667-76 nisipurile intră în categoria agregatelor naturale grele (agregate cu densitatea în grămadă în stare afânată şi uscată de minimum 1200 Kg/m^3).

Agregatele se clasifică în funcţie de mărimea granulelor, astfel:

• nisip .... 0 - 7 mm (natural sau de concasare)
• pietriş .... 7 - 71 mm (piatră spartă)
• piatră mare .... 71 - 125 mm
• balast pentru betoane (amestec natural de nisip 0 - 3 mm sau 0 - 71 mm şi pietriş).

Granulele cu dimensiuni sub 0,05 mm, pot fi transportate de vânt în depozite numite *prafuri*.

---

[19] Istudor, I., *Consideraţii tehnice asupra unor picturi murale din România*, loc. cit., p. 76 - 100.

Agregatele trebuie să provină din roci nealterabile la aer și apă și să fie inerte. Un nisip bun trebuie să fie aspru la pipăit. Nisipurile naturale pot fi recoltate din albiile râurilor sau din cariere de deal. Nisipurile de râu sunt silicioase, conțin particule de cuarț, cu muchii rotunjite și au o culoare mai deschisă. Nisipurile de deal sunt cuarțoase, cu muchii mai ascuțite și colorate în galben sau roșu datorită conținutului în oxid de fier.

Nisipurile formate din sfărâmături calcaroase sau din scoici, precum și cele impregnate în săruri (nisipurile de mare) nu sunt indicate pentru prepararea mortarelor. De asemenea, nisipurile cu conținut în argilă, pirită, în substanțe humice[20], cărbuni sau mică, peste anumite proporții, nu sunt recomandate pentru lucrări de calitate. Argila prezentă în nisip (în special în cel de carieră) micșorează rezistența mecanică a mortarelor împiedicând aderența între liant și agregat. Substanțele humice produc aceleași neajunsuri. În timp pirita poate produce pete cafenii pe tencuieli. Mica nu face priză cu varul împiedicând, atunci când este în cantitate mai mare, compactarea mortarelor.

Calitatea nisipului a constituit o preocupare încă din cele mai vechi timpuri. Vitruviu în tratatul său „Despre arhitectură"[21] descrie proprietățile unui nisip bun pentru tencuieli, recomandând nisipul de râu.

Nisipul cel mai bun este cel cuarțos, spălat de impuritățile argiloase, cu o *granulometrie* studiată[22]. El trebuie să conțină o proporție bine stabilită de granule mici care ocupă golurile dintre granulele mai mari. În final spațiul rămas liber este ocupat de liant. Pentru lucrări de restaurare se alege granulometria în funcție de necesități și de cantitatea optimă de var, cunoscând faptul că o cantitate prea mare de var conduce la obținerea unor mortare mai contractile, care fisurează. Unele din impuritățile din nisipuri pot fi îndepărtate prin spălări repetate cu apă[23].

O cercetare analitică a nisipului (necesară șantierelor de restaurare) trebuie să precizeze conținutul în parte levigabilă, prezența sulfaților și a sărurilor solubile, precum și a altor impurități.

5.2. Lianți de natură organică

Forme de manifestare artistică a oamenilor au existat din cele mai vechi timpuri. Picturile rupestre din Tassili, Altamira, Lascaux și multe altele au dovedit o preocupare artistică și totodată o măiestrie în alcătuirea compoziției și desenului.

Lucrate cu pigmenți naturali (pământuri colorate și oxizi), culorile aveau drept lianți laptele, grăsimile animale calde, ouăle, sângele, etc.

---

[20] Substanțele humice sunt produse cu caracter acid rezultate din descompunerea resturilor vegetale.

[21] Vitruviu, *Despre arhitectură*, Editura Academiei R.P.R, București, 1964, Cartea I, cap. IV.

[22] Prin studierea granulometriei nisipului se cercetează stabilirea proporțiilor de nisip de diferite dimensiuni care trebuie amestecate pentru a se realiza o masă compactă cu cât mai puține goluri. Ea se determină conform STAS 1667-76.

[23] Având în vedere cantitățile în general mici de nisip necesare lucrărilor de restaurare pictură murală, eliminarea impurităților argiloase, a sărurilor solubile și parțial a substanțelor humice (când este cazul) se poate face cu succes prin spălări repetate cu apă, până când acesta rămâne curat. Pentru condiții de calitate și indicații analitice v. Steopoe Al., op. cit., p. 180 - 186.

În decursul timpului gama de culori a crescut ca urmare a apariției unor noi pigmenți naturali sau sintetici și a unor lianți organici (ceruri, rășini naturale, uleiuri vegetale, gume, amidon și alții) sau minerali (var, ipsos).

Un rol important în dezvoltarea tehnicilor de pictură revine lianților de natură organică. Numeroasele substanțe organice folosite ca lianți, aparțin diferitor clase de compuși chimici: grăsimi (uleiuri), proteine, hidrați de carbon, rășini naturale și rășini sintetice.

Aceste materiale aplicate în stare lichidă, formează în procesul lor de uscare structuri solide, macromoleculare, cu calități *filmogene* (peliculogene) numite *filme sau pelicule*. Substanțele filmogene se folosesc în pictură atât ca lianți, cât și ca adezivi și verniuri.

Trecerea substanței filmogene din starea lichidă în cea solidă, sub forma peliculei, se face prin diferite mecanisme. În funcție de natura substanței filmogene, solidificarea este rezultatul unor fenomene fizice, chimice sau mixte.

5.2.1. Formarea peliculei prin fenomene fizice

Fenomenele fizice care conduc la formarea peliculei se produc prin *evaporarea solventului* sau prin *solidificare*.

5.2.1.1. Procesul de evaporare a solventului

Este caracteristic rășinilor terpenice. În urma *evaporării* treptate a solventului, la început mai repede, vâscozitatea soluției crește, viteza de evaporare scăzând până se obține pelicula. Prin reglarea vitezei de evaporare se obțin pelicule mai mult sau mai puțin lucioase. Prin pierderea solventului volumul peliculei se micșorează, iar datorită tracțiunilor ce au loc, se influențează calitatea acesteia. Defectele, manifestate în primul rând prin apariția *craclurilor premature*, sunt cauzate de folosirea unor solvenți prea volatili sau de aplicarea substanțelor peliculogene în strat prea gros, precum și de aderența scăzută a acestora la suport.

Forma craclurilor depinde de substanța peliculogenă și nu traversează toată grosimea peliculei. Se deosebesc de *craclurile de îmbătrânire*, mai uniforme și mai fine (mai strâmte). Rezistența peliculei la formarea craclurilor este influențată de concentrația volumetrică a pigmentului (v. Partea a II-a, cap. 3, nota 8). Cu cât concentrația în pigment este mai mică, cu atât forțele de ruptură întâlnesc mai puține obstacole și fisurarea lor se face mai ușor.

5.2.1.2. Uscarea emulsiilor

Emulsiile sunt sisteme disperse compuse din două lichide nemiscibile (v. Partea I, cap. 1.14.3). Ele sunt adesea stabilizate prin adăugarea unui agent tensioactiv sau a unui coloid de protecție, care influențează la rândul lor procesul de uscare.

Când se folosesc *agenți* tensioactivi, în cursul evaporării apei picăturile dispersate se apropie unele de altele, iar pe măsură ce evaporarea apei continuă, se presează unele în altele, astfel că stratul emulsionant ce înconjoară picăturile se rupe și acestea se unesc.

Când se folosesc *coloizi de protecție* pentru stabilizarea emulsiei, aceștia rămân adsorbiți pe suprafața picăturilor emulsionate, iar pe măsura evaporării apei, coloizii formează un ciment între particulele emulsionate. Pelicula astfel întărită are un aspect lăptos, este mai puțin omogenă și mai puțin transparentă.

5.2.1.3. Formarea peliculei prin solidificare

Este caracteristică substanțelor peliculogene folosite în stare topită. În această categorie intră ceara, schelacul, bitumul. Peliculele formate sunt mai compacte în comparație cu cele obținute prin evaporare, iar straturile mai groase nu implică defecte.

5.2.2. Formarea peliculei prin reacții chimice

Acest proces caracterizează substanțele peliculogene ce se întăresc prin reacții de oxidare și de polimerizare. Un exemplu îl constituie uleiurile sicative, care conțin acizi grași nesaturați (cu duble legături carbon–carbon). Numărul acestora precum și poziția lor, influențează reacțiile chimice respective. În urma acestor procese rezultă un polimer tridimensional (*linoxina*) ce devine în timp infuzibil și din ce în ce mai greu solubil. La formarea acestui polimer participă oxigenul din aer, lumina și unele săruri metalice (v. cap. 6).

Proprietățile optice și mecanice mai importante ale substanțelor peliculogene și peliculelor de ulei și verniuri sunt: reflexia luminii, supletea, duritatea, adezivitatea.

5.2.3. Reflexia luminii

Una din proprietățile optice ale peliculelor de culoare se referă la proprietatea acestora de a reflecta lumina. Datorită acestei proprietăți, suprafețele respective apar strălucitoare sau mate.

Un fascicol de lumină care cade pe o suprafață perfect plană, se reflectă într-o direcție, astfel că unghiul de incidență este egal cu cel de reflexie. O asemenea reflexie se numește *regulată*. În funcție de natura suprafeței reflectante, intensitatea razei reflectate poate fi diferită. Astfel, o oglindă lucioasă de argint este capabilă să reflecte până la 96% din lumina incidentă. O suprafață neagră, lucioasă, reflectă mai puțin de 1% din lumina incidentă. Când suprafața prezintă defecte de planitate, razele reflectate au direcții diferite, cu toate că unghiul de incidență este egal cu unghiul de reflexie. Reflexia se spune că este *semiregulată*.

Dacă neregularitățile sunt foarte mici și numeroase, lumina se reflectă mai mult sau mai puțin uniform în toate direcțiile. Reflexia se numește *difuză*, strălucirea ei este minimă. Suprafața respectivă apare ca o suprafață *mată*.

Strălucirea este dată de raportul între fluxul luminos reflectat regulat și fluxul incident. Deci o suprafață apare strălucitoare, atunci când cantitatea de lumină reflectată regulat este mai mare în raport cu cantitatea de lumină reflectată difuz. Suprafețele perfect plane sunt puternic strălucitoare. Cele cu defecte de planeitate apar mai mult sau mai puțin mate.

Despre suprafețele care *difuzează* complet uniform lumina incidentă, se spune că sunt suprafețe absolut mate. Astfel de suprafețe nu există, după cum nu există nici suprafețe care să reflecte absolut regulat lumina. Apropiate de suprafețele absolut mate sunt porțelanul neșlefuit, hârtia de desen, zăpada.

Impresia de matitate se realizează practic prin adăugarea de ceară în verniuri, care produce o suprafață granuloasă. Strălucirea scade pe măsură ce crește concentrația volumetrică a pigmentului în culoare (v. nota 8, pag. 106). În multe cazuri suprafețele prezintă un maximum de reflexie regulată într-o anumită direcție, în care strălucește, restul de lumină reflectată fiind mai mult sau mai puțin difuză. Strălucirea depinde de unghiul de observare și de luminare. Sursele punctiforme de luminare dau o senzație de strălucire superioară față de sursa de lumină difuză.

Grafic, reflexiile se reprezintă ca în figura 25.

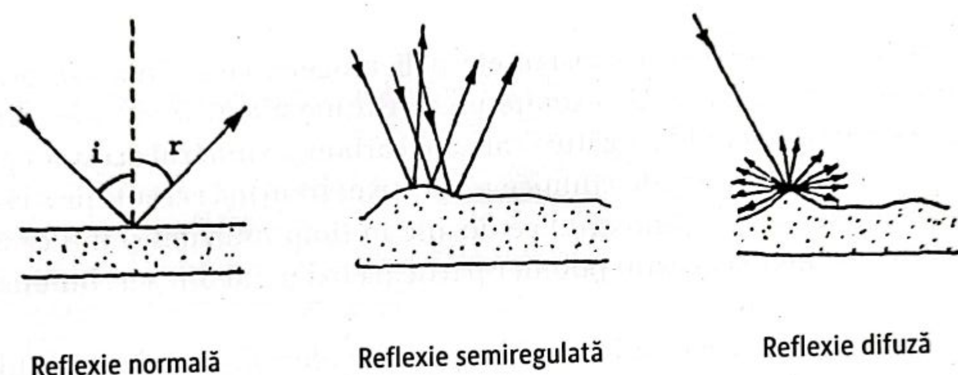


Fig. 25 Reprezentarea grafică a reflexiilor luminii

Intensitatea luminii reflectate este cu atât mai mare, cu cât indicele de refracție al peliculei este mai mare.

5.2.4. Supletea peliculelor

Această proprietate se referă la elasticitatea și plasticitatea peliculei de liant sau verni și se definește ca alungirea maximă pe care o poate suferi o peliculă supusă la diverse eforturi mecanice fără să se rupă.

Supusă unei tracțiuni, pelicula suferă o deformare în direcția efortului ca urmare a reorientării macromoleculelor ce o compun. Dacă efortul de tracțiune este mai mic decât *limita de elasticitate*, pelicula suferă o *deformare elastică*. Această deformare este instantanee, reversibilă și proporțională cu forța aplicată. După legea lui Hooke ea este exprimată prin relația:

$F = E \cdot \lambda$ unde: F = forța aplicată
E = modulul lui Young
λ= deformația $\frac{dL}{L}$

Un element de lungime L, supus unui efort de tracțiune F, suferă o deformare dL:



Fig. 26 Deformarea unui element de lungime L

Dacă forța de tracțiune (F) depășește limita elastică, pelicula poate suferi o alungire mai mare care nu mai este reversibilă. Această deformare numită *plastică*, este proporțională cu timpul de aplicare a efortului[24].

Deformările elastice și plastice suferite de o peliculă se explică astfel: substanțele peliculogene sunt constituite în cea mai mare parte din macromolecule formate din grupări metilen ($-CH_2-$). Macromoleculele pot adopta, grație rotației libere ce există în jurul legăturii simple C—C diverse forme posibile, de la forma liniară la cea ghemuită. În stare de repaos, macromolecula va adopta o formă încolăcită, neregulată, cea mai stabilă termodinamic.

Supusă unui efort de tracțiune în limitele elasticității, macromolecula își modifică conformația, tinzând către o formă liniară, mai ordonată, de probabilitate termodinamică mai mică. Când efortul de tracțiune încetează, macromoleculele revin la forma inițială, cea mai stabilă termodinamic.

Schematic, deformarea elastică poate fi prezentată ca în fig. 27:

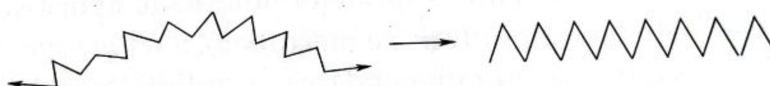


Fig. 27 Reprezentarea schematică a deformației elastice

Deformarea plastică antrenează după sine o alunecare a macromoleculelor, unele în raport cu altele, legăturile intermoleculare cedând.

Nu același lucru se întâmplă când între macromolecule se formează, în timp, legături transversale de tip covalent. Acestea împiedică mișcarea macromoleculelor, rigidizându-le. Continuarea procesului de formare a legăturilor transversale într-o perioadă mai lungă de timp, va conduce la structuri tridimensionale rigide. Această comportare este caracteristică *fenomenului de îmbătrânire* a peliculelor.

Există o serie de substanțe peliculogene naturale, care datorită forțelor de atracție intermoleculare puternice, sunt lipsite de suplețe. Așa sunt unele rășini terpenice rigide sau unele polizaharide (amidon, dextrină, gumă arabică). O corecție a acestei situații se realizează în practică prin folosirea unor substanțe numite *plastifianți*.

5.2.5. Duritatea peliculelor

Duritatea unei pelicule de culoare se referă la capacitatea de a rezista la penetrarea obiectelor dure. Este influențată mult de legăturile intermoleculare dintre constituenții peliculei, de prezența pigmenților sau a materialelor de umplutură, de interacțiunea liant - pigment.

Astfel, s-a observat că rășinile termoplastice sintetice sunt mai puțin dure decât cele termoreactive, deoarece legăturile intermoleculare ale rășinilor termoplastice

[24] L. Maschelein-Kleiner, *Liants, vernsi et adhésifs anciens*, Cours de Conservation I, Bruxelles, 1978, p. 36.

sunt de tip Van der Waals și polare, pe când în rășinile termoreactive cu molecule foarte mari, sunt legături chimice, covalente. De asemenea, rășinile naturale (damar, mastic) sunt mai dure decât unele materiale plastice, ca acetatul de polivinil sau metacrilatul de butil.

Pigmenți ca albul de plumb, miniul de plumb sau albul de zinc, reacționează cu uleiul de in dând naștere unor săpunuri de plumb sau zinc, mai dure decât pelicula obișnuită.

5.2.6. Adezivitatea peliculelor

Un strat de culoare aplicat pe un suport trebuie să adere la acesta. Aderența reprezintă proprietatea pe care trebuie să o aibă materialul de acoperire de a se fixa solid de suport.

Într-o pictură lianții lipesc pigmenții între ei și de suport.

Aderența unui film la suport se măsoară prin forța necesară pentru dezlipire. Dezlipirea poate fi *adezivă* (când dezlipirea se produce între straturile lipite) sau *coezivă* când se produce chiar în interiorul straturilor.

Adezivitatea se produce în mai multe moduri. O posibilitate este aceea ca filmul lichid să pătrundă în neregularitățile suprafeței pe care se aplică și să se fixeze de aceasta după procesul de întărire (*adeziune mecanică*).

După natura adezivului și a suprafeței pe care se aplică, în procesul de adeziune pot interveni legături intermoleculare (legături de hidrogen, legături polare, legături Van der Waals) și legături chimice (electrovalente, covalente).

Aceste forțe acționează și asupra înmuierii suportului de către filmul de lichid ce urmează să adere, asigurând astfel aderența (*aderență fizico - chimică*). Substanțele filmogene polare sunt mai aderente la un suport polar decât cele nepolare. De exemplu, ceara de albine (ca atare sau cu adaos de colofoniu) este mai aderentă decât parafina.

Pentru ca adezivitatea să fie cât mai mare este necesar ca stratul de liant să fie continuu și cât mai subțire.

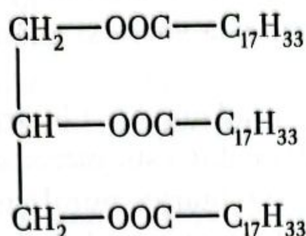
5.2.7. Uleiuri. Proprietăți fizico-chimice

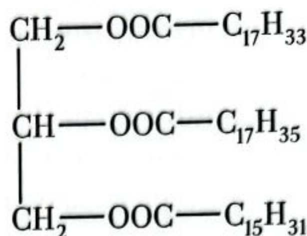
Prin uleiuri se înțeleg în general, atât grăsimile naturale, lichide, de origine vegetală sau animală, cât și cele minerale formate din hidrocarburi și folosite exclusiv pentru uns. Uleiurile vegetale, singurele folosite în pictură (în afara uleiului din gălbenușul de ou), din punct de vedere chimic sunt esteri ai glicerinei cu diverși acizi grași (*gliceride*). Acizii grași pot fi nesaturați, lichizi în cea mai mare parte (oleic, linolic) sau saturați solizi (palmitic, stearic). Acizii nesaturați le imprimă uleiurilor caracterul sicativ:

- acidul oleic $CH_3(CH_2)_7CH = CH(CH_2)_7COOH$
- acidul linolic $CH_3(CH_2)_4CH = CH{\cdot}CH_2{\cdot}CH = CH(CH_2)_7COOH$
- acidul linolenic $CH_3CH_2CH = CHCH_2CH = CHCH_2CH = CH(CH_2)_7COOH$
- acidul eleostearic $CH_3(CH_2)_3CH = CH{\cdot}CH = CH{\cdot}CH = CH(CH_2)_7COOH$

Acești acizi conțin un număr diferit de duble legături: una - acidul oleic, două - acidul linolic, trei - acizii linolenic și eleostearic.

Acizii se găsesc în uleiuri de obicei ca *trigliceride*, în care cei trei hidroxili ai glicerinei sunt esterificaţi:





trioleină (gliceridă cu un acid)

oleopalmitostearină (gliceridă cu trei acizi)

Când cele trei grupe hidroxil sunt esterificate cu acizi diferiţi se obţin trigliceride mixte.

Uleiurile sunt lichide mai uşoare decât apa (gr. sp. 0,924 - 0,941 la 15 °C) sunt solubile în terebentină, hidrocarburi aromatice, benzină, cloroform, eter, tricloretilenă, etc.

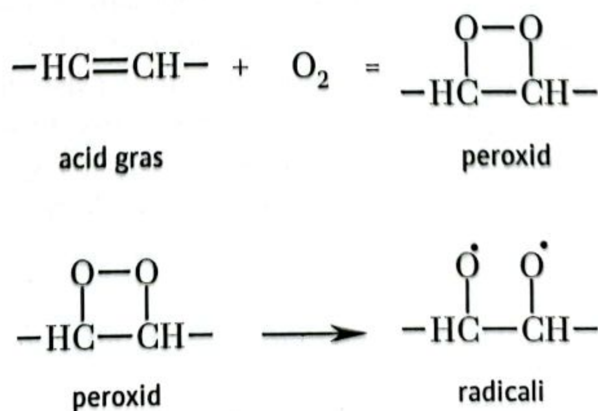
În contact cu aerul, umezeala şi lumina, uleiurile, în special cele nesicative, se hidrolizează şi se oxidează, căpătând un miros respingător, devin acide şi se îngălbenesc. Se spune că uleiul a râncezit. *Râncezirea* este cauzată de activitatea unor enzime (lipaza, oxidaza, peroxidaza) şi e favorizată de prezenţa substanţelor proteice. Procesul este caracteristic uleiurilor insuficient rafinate sau nerafinate. În cursul râncezirii se formează acizi graşi, oxiacizi, aldehide, cetone.

În procesul de uscare a uleiurilor sicative, la nivelul dublelor legături au loc reacţii de oxidare şi polimerizare în urma cărora se formează *linoxina*, o peliculă cu caracter macromolecular, elastică, rezistentă, parţial solubilă în solvenţi obişnuiţi.

În prima fază are loc un proces de autooxidare în prezenţa oxigenului din aer, absorbit la început în cantitate mare (cca. 28%), conform figurii de mai jos.

O parte din oxigen este reţinut în ulei sub forma unor peroxizi şi hidroperoxizi, instabili, care se descompun cu formarea unor radicali liberi ce iniţiază procesul de polimerizare, din care rezultă prin reacţii succesive de reticulare molecule mari (*linoxina*) în care s-au identificat între resturile de acizi superiori din molecula trigliceridei, legături -C-C-, -C-O-O-C- şi -C-O-C-.

În procesul de uscare a uleiurilor se elimină, totodată, o serie de produşi volatili (apă, dioxid de carbon, acroleină, aldehide, acid acetic, acid formic, etc), care produc mirosul caracteristic uscării uleiului. Acest proces este influenţat de lumină,



Reacţia de auto-oxidare a uleiului

temperatură, umiditate. Lumina, aerul umed și căldura accelerează acest proces, în timp ce întunericul, aerul uscat și frigul îl frânează.

Uscarea uleiurilor poate fi accelerată prin mai multe metode, dintre care cităm: încălzirea și suflarea aerului, îngroșarea uleiurilor la soare și adăugarea sicativilor (oxizi de plumb, mangan, cobalt).

Uscarea lentă a uleiului poate fi realizată prin adăugarea uleiurilor nesicative, a cerii sau a solvenților greu volatili. Uscarea uleiurilor este influențată de prezența unor pigmenți. Pigmenții pe bază de plumb (ceruza, litarga, minil), mangan (umbra), sau cobalt (smalțul) accelerează acest proces. Garanța și alți pigmenții organici, negrul de fum, unele ocruri, încetinesc acest proces.

Oxidarea lentă și îndelungată a linoxinei este însoțită de îngălbenirea sa și de modificarea indicelui de refracție. Cu cât uscarea se face mai repede, cu atât pelicula se îngălbenește mai intens[25]. Uleiurile sicativate și cele râncede se îngălbenesc mai repede. Indicele de refracție al uleiurilor, cuprins între 1,477 și 1,484 la 15 °C, tinde să crească în timp. Astfel se micșorează diferența față de indicii de refracție ai pigmenților. În urma acestui proces, puterea de acoperire scade treptat, respectiv crește transparența peliculei. Din această cauză picturile în ulei executate pe grunduri închise se întunecă mai mult decât cele executate pe grunduri de culoare deschisă.

Oxidarea și polimerizarea uleiului fiind procese de durată, linoxina inițială devine din ce în ce mai puțin solubilă, datorită legăturilor transversale ce se formează în timp între macromolecule. Solvenții o înmoaie, o umflă, dar nu o dizolvă. O acțiune puternică asupra unei linoxine vechi, o au solvenți ca piridina, butil amina, morfolina.

Caracterizarea chimică a uleiurilor se face prin determinarea acidității (*indice de aciditate*), a gradului de nesaturare (*indice de iod*) și a conținutului în esteri (*indice de saponificare*).

Indicele de aciditate reprezintă numărul de miligrame de hidroxid de potasiu necesar pentru a neutraliza un gram de ulei. Indicele de aciditate trebuie să aibă valori cât mai mici. Pentru uleiul de in nu trebuie să fie mai mare de 8. Prin conservare, aciditatea uleiurilor crește, formându-se acizi liberi.

Indicele de iod caracterizează gradul de nesaturare a uleiului. Este o proprietate importantă pentru aprecierea calității uleiurilor sicative. El exprimă în miligrame cantitatea de iod ce se poate adiționa la dublele legături ale uleiului, în condiții determinate. Uleiurile nesicative au un indice de iod sub 90, pe când un ulei sicativ, cum este uleiul de in, are un indice de iod de 170 - 195.

Indicele de saponificare reprezintă conținutul în grăsimi (trigliceride) al uleiului și se exprimă în numărul de miligrame de hidroxid de potasiu necesar pentru saponificarea unui gram de ulei. Indicii de saponificare mari, indică existența unor acizi cu mase moleculare mici, în timp ce valorile mici ale indicelui, înseamnă prezența acizilor cu mase moleculare mari. Uleiurile conțin un procent mare de acizi cu 18 atomi de carbon (oleic, linolic, linolenic) care au un indice de saponificare de aproximativ 190 (ex. uleiul de in are un indice de 184 - 195).

[25] Uleiul de mac, mai puțin nesaturat (cifra de iod 140 - 158), se usucă mai lent și se îngălbenește mai puțin decât uleiul de in, mai nesaturat (cifra de iod 170 - 195).

5.2.8. Uleiuri pentru pictură

5.2.8.1. Uleiul de in

Uleiul de in este cel mai important ulei folosit în pictură și în industria vopselelor. Se extrage prin diferite metode din semințele de in *(linum usitatissimum* conține 35 – 40% ulei). Prin presare la rece se obține uleiul de cea mai bună calitate pentru pictură Alte metode folosesc extragerea cu solvenți, cu vapori de apă sau prin presare la cald, metode care influențează negativ proprietățile sicative ale uleiului.

Se prezintă ca un lichid galben deschis care conține 45 – 55% acid linolenic, 22 – 30% acid linolic, 15 – 25% acid oleic și 6 – 10% acid palmitic.

Uleiul brut conține unele impurități în suspensie sau dizolvate. Pentru utilizarea lui la prepararea vopselelor și în mod special pentru pictura artistică aceste impurități trebuie îndepărtate. Din această cauză, uleiurile destinate acestor scopuri sunt supuse unor operații de purificare (*rafinare*).

În primul rând, se elimină impuritățile în suspensie prin decantare (lăsarea în repaos pentru o perioadă mai lungă de timp) sau filtrare. Îndepărtarea mai rapidă a impurităților se efectua prin tratarea uleiului cu materiale care să antreneze prin cădere impuritățile în suspensie, urmată de decantarea acestora. Dintre acestea cităm praful de cretă, nisipul fin sau cu rezultate foarte bune, barita.

Rafinarea propriu-zisă, are ca scop:

- îndepărtarea substanțelor coloidale (proteine, fosfatide, substanțe mucilaginoase), prin operația de *desmucilaginare;*
- îndepărtarea acizilor liberi prin *neutralizare;*
- eliminarea culorii prin *decolorare;*
- îndepărtarea substanțelor volatile care dau uleiului miros neplăcut (aldehide, cetone, hidrocarburi și alte substanțe) prin operația de *dezodorizare*.

Operația de desmucilaginare se realiza în trecut prin tratarea cu var nestins sau stins. Concomitent aveau loc eliminarea urmelor de apă din ulei și neutralizarea acestuia. Metoda modernă constă în tratarea uleiului cu cantități mici de acid sulfuric concentrat, care produce coagularea și carbonizarea mucilagiilor.

Neutralizarea uleiurilor se face cu hidroxid de sodiu, când se obține un săpun de sodiu care antrenează și impuritățile coloide, întocmai ca tratamentul cu var. Dörner propune pentru neutralizare folosirea dicarbonatului de sodiu[26].

Pentru a îndepărta culoarea galbenă, uleiurile de pictură erau supuse acțiunii razelor solare, în sticle pline, bine închise, timp de câteva săptămâni. Acest ulei era calitativ superior celui obținut prin acțiunea oxigenului din aer, prin expunerea la soare a sticlelor jumătate pline[27]. Metoda de expunere la soare se combina uneori cu adăugarea de soluție de alaun. După Dörner, albirea la soare avea mai multe dezavantaje decât avantaje.

Actualmente decolorarea se efectuează cu pământuri decolorante sau cărbune activ, produse cu calități adsorbante ridicate, care însă influențează negativ procesul de uscare a uleiului pentru pictură. Dezodorizarea se realizează prin tratarea uleiului

[26] Doerner, M., op. cit., p. 104.
[27] Doerner, M., op. cit., p. 101.

cu vapori de apă supraîncălziți, care antrenează substanțele volatile (acizi organici, inferiori, cetone) responsabile de mirosurile neplăcute ale acestora.

Dintre metodele industriale de rafinare, mai amintim rafinarea prin încălzirea pentru timp scurt la 250 °C și apoi răcirea rapidă a uleiurilor, metodă folosită pentru uleiurile de pictură. Pelicula formată din acest ulei este mai rezistentă la acțiunea factorilor atmosferici și se usucă mai repede decât uleiul natural.

Metoda de rafinare cu soluție 2% de sodă, deși produce un ulei decolorat și cu indice de aciditate mic, are pierderi mari și se folosește rar.

Metoda de rafinare cu acid sulfuric 3%, produce un ulei cu indice de aciditate mare și nu se folosește pentru uleiurile destinate lucrărilor artistice.

5.2.8.2. Ulei de in îngroșat la soare

După descrierea lui Cennini[28], „cel mai bun și cel mai frumos ulei" se obținea prin expunerea lui la soare pe timp călduros. Se obținea un ulei vâscos care se adăuga în culorile de ulei pentru a le mări luciul. Un asemenea ulei se usucă mai repede decât uleiul natural, dar are indicele de aciditate mărit și se îngălbenește mai repede.

5.2.8.3. Ulei de in fiert

O variantă pentru îmbunătățirea calității uleiului constă în încălzirea lentă la fierbere, până când cantitatea inițială de ulei scade la jumătate. Una din numeroasele rețete este dată de Cennini[29], care îl recomandă pentru prepararea mordanților.

5.2.8.4. Ulei de in fiert (firnis)

Din timpurile vechi se cunoștea că prin încălzirea uleiurilor cu oxizi de plumb și mangan, se obțineau uleiuri bune, cu uscare rapidă. Datorită temperaturilor ridicate de încălzire, de 200 - 250 °C, uleiurile erau mai închise la culoare, mai vâscoase, și mai sicative. Sunt multe rețete descrise în manuscrise sau tratate de epocă, după care pictorii își preparau uleiuri sicativate cu oxizi de plumb, de mangan sau cu ,,cuproză" (sulfat de zinc).

În prezent uleiul de in se încălzește la temperaturi mai scăzute, 100 - 150 °C, introducându-se ca sicativi linoleați și rezinați de plumb, de mangan și de cobalt. Uleiurile obținute astfel sunt mai deschise la culoare și sunt cunoscute sub numele de *firnis.*

5.2.8.5. Ulei de in polimerizat

Prin încălzirea uleiului la 250 - 350 °C, în absența aerului, pictorii olandezi preparau un ulei ce forma o peliculă foarte lucioasă și foarte rezistentă la umiditate, numită *standöl.* Uleiul se fierbea în aer liber, cu atenție, deoarece vaporii degajați se aprindeau. Fierberea dura până la obținerea îngroșării dorite. În aceste condiții se

---

[28] Cennini, C., op. cit., cap. XCII, p. 94.

[29] Cennini, C., op. cit., cap. XCI, p. 94.

producea o polimerizare, nu o oxidare, fapt constatat prin modificarea indicelui de iod. Indicele de iod (scade considerabil în urma polimerizării). Uleiul astfel obținut era mai decolorat, mai vâscos, avea o uscare mai lentă. și o greutate specifică mai mare decât uleiul crud.

Pelicula obținută din uleiul polimerizat este elastică, rezistentă, deschisă la culoare, stabilă la acțiunea umidității și nu se îngălbenește. Uleiul polimerizat este superior uleiurilor oxidate, firnisurilor sau uleiurilor îngroșate la soare. Uscarea lentă și vâscozitatea ridicată sunt caracteristici care își pot găsi o rezolvare convenabilă în procesul de pictare.

Industrial, uleiul polimerizat se produce prin fierbere în vid sau în atmosferă de dioxid de carbon, la temperaturi sub 200 °C, timp de cca. 48 de ore.

5.2.8.6. Uleiul de mac

Se obține prin presarea la rece a semințelor macului de grădină (*Papaver somniferum*), care conțin 45 - 50% ulei. Este aproape incolor și s-a folosit în pictură în Olanda începând din secolul al XVII-lea. Datorită conținutului mic în acid linolenic (acid cu trei duble legături izolate) se usucă mai lent, pelicula formată este mai moale și mai solubilă decât pelicula de ulei de in.

Restaurarea tablourilor pictate în culori cu ulei de mac trebuie realizată cu mare atenție, deoarece există pericolul deteriorării acestora datorită rezistenței mai slabe la acțiunea solvenților utilizați la curățire.

Culoarea mai deschisă a uleiului, îl face apt pentru prepararea culorilor deschise și reci.

Uleiul de mac a înlocuit în pictură uleiul de nucă. Fiind un ulei scump, uleiul de mac se falsifică cu uleiuri ieftine (de floarea soarelui, bumbac, cânepă sau in).

5.2.8.7. Uleiul de nucă

Se obține prin presarea la rece a sâmburilor de nucă ai speciei *Juglans regia*, care conțin 65% ulei. Este de culoare galbenă-deschisă, cu vâscozitate mică, cu gust și miros plăcut specific, de nucă. În strat subțire se usucă mai lent decât uleiul de in, dar mai repede decât cel de mac. Formează o peliculă incoloră, mai rezistentă decât pelicula de ulei de mac, se îngălbenește mai puțin și nu are tendința de înmuiere ulterioară. Datorită vâscozității mici, primește o cantitate mai mare de pigmenți decât alte uleiuri realizându-se astfel puteri de acoperire mai mari.

Marele neajuns al uleiului de nucă constă în conservabilitatea lui scăzută, deoarece râncezește repede, fapt ce a condus la înlocuirea sa cu uleiul de mac.

A fost utilizat în pictură din Evul Mediu până în secolul al XVIII-lea.

5.2.8.8. Alte uleiuri folosite în pictură

Uleiul de cânepă, extras din semințele de *Canabis sativa*, are o compoziție chimică asemănătoare cu cea a uleiului de in și o culoare galbenă-deschisă, cu nuanțe verzui. Se usucă bine, se îngălbenește mai puțin decât uleiul de in, iar pelicula formată este mai moale. S-a folosit în perioada Renașterii, astăzi fiind practic necunoscut.

Uleiul de floarea soarelui, extras din seminţele plantei *Helianthus annuus*, se usucă lent şi formează pelicule moi, nerezistente, ca şi uleiul de *soia*, extras din planta *Glycine hispida*. Se adaugă în culorile de ulei pentru a întârzia uscarea lor şi a permite reveniri ulterioare.

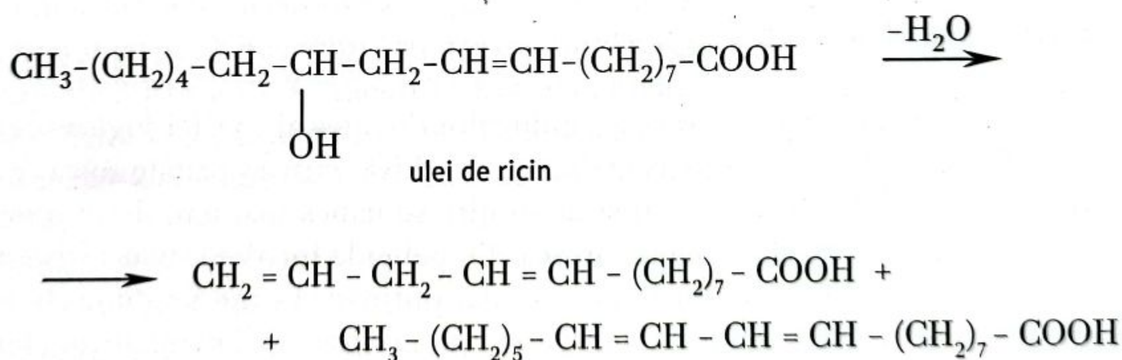
Uleiul de ricin, extras din seminţele plantei *Ricinus communis*, conţine 80% acid ricinoleic (un hidoxiacid cu o singură dublă legătură). Este un ulei nesicativ folosit ca plastifiant pentru răşini naturale.

Uleiul de tung (de lemn chinezesc) se extrage la rece din sâmburii nucilor obţinuţi din speciile *Aleurites cordata şi Aleurites montana*. Are un conţinut mare (75 - 85%) în acid eleostearic (acid cu trei duble legături conjugate). Se usucă în aer umed în două zile formând o peliculă ce se încreţeşte şi crapă. La încălzire se gelatinizează. Prin încălzire la 270 - 290 °C se polimerizează. La aer se usucă mai repede decât uleiul de in, dând o peliculă rezistentă, care se îngălbeneşte şi se deteriorează repede. Uleiul de tung polimerizat încălzit cu colofoniu se foloseşte pentru obţinerea unor verniuri ieftine. În amestec cu polimer de ulei de in, se obţine uleiul comercializat sub denumirea de *ulei polimerizat*.

5.2.8.9. Uleiuri sicativate artificial

Pentru a acoperi necesarul de uleiuri sicative s-a recurs la metode de sicativare a unor uleiuri mai puţin sicative. Metodele mai importante constau în deshidratare, izomerizare, esterificare.

• *Deshidratarea uleiului de ricin.* Uleiul de ricin conţine 85 - 90% trigliceride ale acidului ricinoleic. Nu posedă proprietăţi sicative. Deshidratarea sa, prin încălzire la 200 - 300 °C, în prezenţa unor catalizatori (acid sulfuric, acid fosforic, etc), duce la formarea a doi acizi graşi caracterizaţi prin existenţa a două duble legături:



Reacţia de deshidratare a uleiului de ricin

Uleiul format este sicativ şi formează filme de culoare deschisă, care nu se îngălbenesc şi sunt rezistente la umiditate. Uleiurile care conţin acizi graşi cu duble legături izolate, aşa cum este acidul linolic, au o sicativitate mai scăzută decât acizi cu duble legături conjugate.

• *Izomerizarea acidului linolic* (linoleic) din uleiurile cu sicativitate scăzută (uleiul de soia, uleiul de peşte), reprezintă o ameliorare a proprietăţilor sicative ale acestora.

• *Esterificarea acizilor graşi* cu polioli care au mai multe grupe OH (sorbitol, manitol, etc).

5.2.9. Lianți pe bază de hidrați de carbon

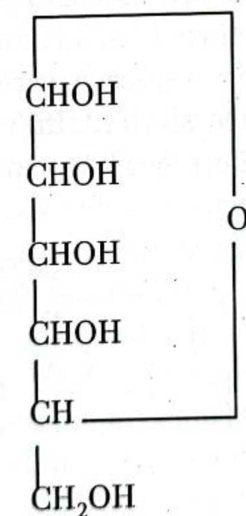
După cum s-a mai arătat (v. partea I, cap 2.6), din această clasă de combinații organice, fac parte o serie de substanțe folosite ca lianți sau plastifianți, în diverse tehnici de pictură. În majoritate sunt compuși de natură vegetală, câțiva dintre ei fiind de semisinteză.

5.2.9.1. Monozaharide

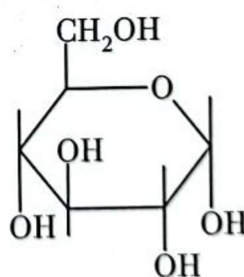
Monozaharidele (ozele) folosite în diverse tehnici de pictură sunt glucoza și fructoza.

Glucoza ($C_6H_{12}O_6$) și *fructoza* ($C_6H_{12}O_6$) se găsesc în fructe, în miere. Glucoza se condensează cu ea însăși sau cu alte monozaharide, formând o serie de oligozaharide, din care amintim o dizaharidă, *zahărul* (din glucoză și fructoză) și polizaharide (polioze) cum sunt amidonul, celuloza, gumele, etc. Glucoza și fructoza se adaugă uneori în acuarele în loc de glicerină, pentru creșterea solubilității.

Mierea, produsă de diferite specii de albine, a fost și este încă utilizată ca plastifiant în unele rețete de lianți în pictură. Este un lichid vâscos, limpede, a cărei culoare variază după origine, anotimp și mod de recoltare, de la galben, la cafeniu roșcat. Prin conservare devine mai consistentă, opacă și capătă un aspect granulos, datorită cristalizării glucozei. Este solubilă în apă. Pe lângă glucoză, mierea mai conține fructoză (ambele în total 60 – 80%), zaharoză 2,5%, proteine, substanțe minerale, enzime, pigmenți și vitamine.



glucoza
(formulare ciclică)



glucoza
(formulare perspectivică)

Mierea este amintită în manualele vechi de pictură ca fiind folosită pentru prepararea aurului pulbere. Este higroscopică datorită conținutului în fructoză și de aceea are efect de plastifiere asupra lianților solubili în apă (cleiuri animale și vegetale) asigurându-le elasticitatea. Pentru aceste proprietăți s-a folosit în acuarele. Astăzi este înlocuită cu glicerina.

5.2.9.2. Polizaharide (poliholozide)

Din această categorie de substanțe fac parte amidonul, dextrina, gumele vegetale, celuloza și unii derivați de semisinteză (metil-celuloza, carboximetil-celuloza). După cum s-a arătat (v. Partea I, cap. 2.6.) ele provin prin unirea mai multor molecule de monozaharide.

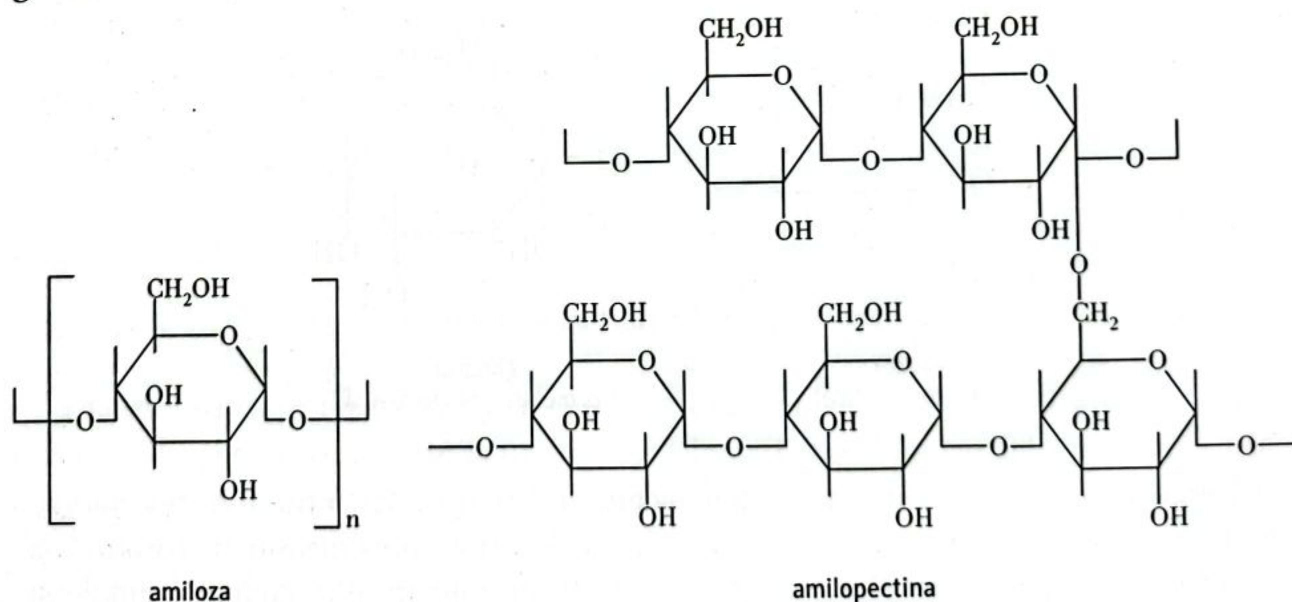
Amidonul constituie unul din cei mai importanți componenți ai cleiurilor vegetale. Se obține din diverse specii de plante: grâu, porumb, orez, secară, cartofi, din care se extrage prin tratare cu apă.

Prin hidroliză enzimatică sau cu acizi, se formează glucoză. Este format din două polizaharide, *amiloza* și *amilopectina*, în proporții diferite, în funcție de originea amidonului. Aceste două polizaharide se deosebesc între ele structural și prin solubilitatea diferită în apă (numai amilopectina formează cu apa o cocă).

Amiloza are un grad de polimerizare n = 600 - 1200, mai mic decât amilopectina, unde n = 6000 - 36.000. Macromoleculele amilozei sunt dispuse liniar, în formă de elice, iar macromoleculele amilopectinei sunt ramificate. Proprietățile pastei de amidon și a filmelor uscate, sunt determinate de proporția și masa moleculară a amilozei și amilopectinei. Proporție mare de amiloză produce gelifierea soluției de amidon la răcire, amilopectina (cu masă moleculară mai mare) formând soluții vâscoase cu tendință mică de gelificare.

Amidonul se prezintă sub forma unor granule mici, poliedrice (amidonul de porumb și de orz), rotunde (amidonul de grâu), neregulat ovoidale (amidonul de cartof), cu diametre variabile, amidonul de cartofi având mărimea particulelor cea mai mare (poate ajunge la 100 microni). Cu granule fine este amidonul de porumb și de grâu, iar foarte fine îl are amidonul de orez și ovăz.

S-a observat că amidonul cu granule mici dă o cocă a cărei vâscozitate este mai mare decât a amidonului cu granule mari. De aici rezultă că proprietățile de pătrundere și încleiere a unui amidon cu granule mici, sunt inferioare unuia cu granule mai mari.



amiloza amilopectina

Amidonul nu se dizolvă în apă rece, iar în apă caldă se umflă puternic, formând așa numitul clei de amidon. Temperatura de transformare în clei variază în funcție

de tipul amidonului: pentru amidonul din cartofi ea este de 72 °C, pentru cel de grâu de 62 °C, iar pentru cel de secară de 68 °C. Cleiul de amidon leagă slab pigmenții, deoarece după evaporarea apei din clei, rămâne prea puțină substanță pentru a-și exercita funcția.

Culorile făcute cu amidon se scurg greu de pe pensulă și nu pot fi folosite pentru miniaturi, ci numai pentru colorat suprafețe mari.

Deoarece cleiul de amidon își pierde în timp elasticitatea, se adaugă plastifianți: miere, zahăr, glicerină.

Cleiul de amidon nu se conservă ca atare. Datorită unor reacții de foto-oxidare și de descompunere hidrolitică, (enzimatică) suferite de amiloză, structura cleiurilor de amidon se distruge; de asemenea el mucegăiește ușor. Adăugarea unor conservanți ca formol, timol, acid salicilic, etc. împiedică fermentarea și mucegăirea cleiului de amidon. Cleiul de amidon s-a utilizat ca liant în unele culori (acuarele, guașe), la dublarea tablourilor, ca apret pentru textile.

Culorile cu amidon ca liant sunt stabile, rezistente și insolubile în apă rece. O rețetă pentru prepararea cleiului din făină, „care e bun pentru papetari și legătorii de cărți" este dată de C. Cennini[30].

Prin fierberea tărâțelor de grâu, a boabelor de grâu, orz sau in, se obținea un liant folosit în special pentru „azur"[31]. În funcție de modul de preparare, cleiurile obținute din cereale conțin, o proteină insolubilă în apă, *glutenul*[32], cu proprietăți elastice, lipicioase.

Dacă amidonul este supus unei hidrolize mai blânde (parțiale), se obține o varietate de amidon solubil în apă, denumit *amidon solubil*, folosit în special ca apret.

Dacă hidroliza amidonului este ceva mai înaintată, se obțin *dextrinele*.

Dextrinele sunt produse neunitare de depolimerizare a amidonului, ce se obțin prin hidroliza parțială, cu acid azotic sau clorhidric, la 80 - 120 °C sau prin încălzire la 180 - 220 °C.

Ca și amidonul, dextrinele au aceeași formulă brută $(C_6H_{10}O_5)_n$, dar au o greutate moleculară mai mică. Dextrinele sunt pulberi de culoare albă sau slab gălbuie, solubile în apă cu formarea unor soluții coloidale. Peliculele formate prin uscare sunt lucioase și fragile. Se folosesc la fabricarea acuarelelor ieftine și a temperelor. Produsele comerciale mai conțin și amidon netransformat și amidon solubil.

Tot în categoria polizaharidelor intră și cleiurile vegetate cunoscute sub numele de ***gume***, substanțe ce au fost folosite în tehnica miniaturilor, a pastelurilor, a acuarelelor, a temperelor și ca apret în industria textilelor.

Gumele sunt produse vegetale rezultate în urma procesului de *gomoză* sau exudează și se concretizează pe tulpinile unor arbori. Se prezintă sub forma unor substanțe amorfe, sticloase, mai mult sau mai puțin transparente, cu reacție slab acidă.

---

[30] Cennini, C., op. cit. cap. CV, p. 101.

[31] Citându-l pe Nectarie și pe alți autori de manuscrise de pictură, A.V. Vinner descrie metode folosite de pictorii ruși din secolele XI - XVII pentru aplicarea azurului în pictura murală, dând rețete ale acestora pentru lianți din boabe de cereale sau tărâțe (Vinner A.V., *Materiali i tehnika monumentalno-decorativnoi jivopisi Stennaia, plafonnata i decorativnaia jivopis*, Iscustvo, Moskva 1953, Partea I, cap. 3 „Materiale colorante pentru pictura murală rusă veche").

[32] Principala masă proteică a făinii de grâu, glutenul, este formată din *gliadină* (40 - 50%) și *glutenină* (25 - 40%). Gliadinele sunt insolubile în apă și lipicioase. Gluteninele sunt formate din molecule mari, ramificate și au calități elastice.

Din punct de vedere chimic, gumele au o structură poliozuronică, fiind formate din pentoze, hexoze și acizi uronici (în special acid glucuronic).

După solubilitatea în apă, gumele se clasifică în:

• gume solubile, ce dau soluții coloidale (guma arabica);
• gume parțial solubile (gumele de cireș, de vișin);
• gume insolubile, care se umflă în prezența apei (guma tragacanta).

Nici una din ele nu poate fi considerată complet solubilă sau insolubilă în apă.

Guma arabica se obține din anumite specii de Acacia (Acacia arabica, Acacia senegal) ce cresc în Africa, în zona subdeșertică, în India, Australia. Se prezintă sub forma unor granule rotunde, ovoide sau neregulate, de culoare alb-gălbuie sau roșiatică.

Componentul chimic principal îl constituie sărurile de calciu, magneziu și potasiu ale acidului arabic. Guma arabică se dizolvă încet în apă rece, formând soluții cu vâscozitate relativ redusă, chiar la concentrații mari.

Peliculele obținute cu gumă arabică sunt incolore, lucioase și tari. Sunt stabile și nu se îngălbenesc. Pentru a le mări elasticitatea se adaugă glicerină, iar pentru conservare se adaugă borax, camfor sau alt conservant. Guma arabică emulsionează ușor uleiurile, verniurile și balsamurile, formând tempere lucioase.

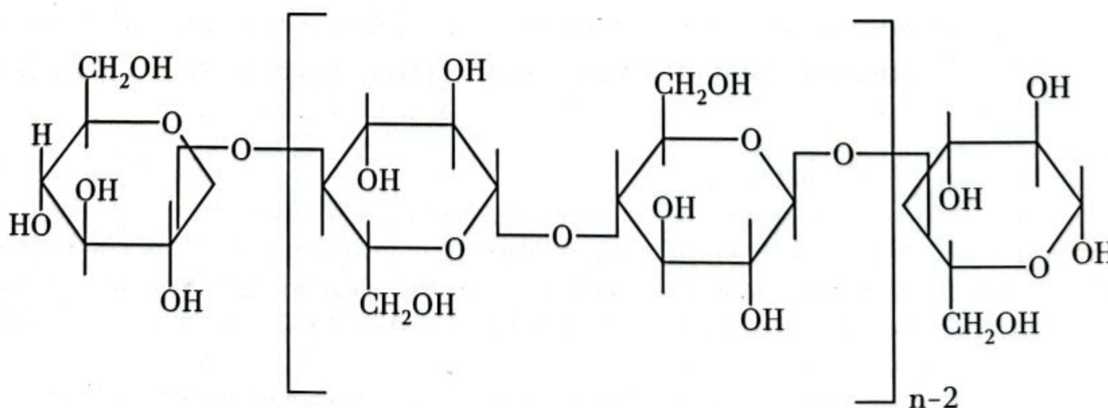
Guma arabică s-a folosit în Evul Mediu pentru miniaturi și pentru prepararea polimentului.

Guma tragacanta se obține din diverse specii de Astragalus (Astragalus gumifer), ce cresc în Asia Mică, India, Siria. Este un produs complex format din două fracțiuni poliholozidice, una acidă, solubilă în apă (30%) și alta neutră, insolubilă. Se prezintă sub forma unor bucăți translucide, alb-gălbui. Se folosește pentru stabilizarea emulsiilor și a dispersiilor, pentru obținerea creioanelor pastel și ca apret pentru textile.

Cleiul de vișin a fost folosit din vechime și este citat în tratatul de pictură al călugărului Teophil din sec. al XII-lea. Ca și *cleiurile de cireș sau prun*, cleiul de vișin se umflă în apă, fiind parțial solubil. Încălzit și strecurat, amestecul apă-clei de vișin formează un mucus ce se poate folosi în pictură. Culorile ce conțin clei de vișin sunt păstoase, plastice. Se mai folosește ca adaos în unele tempere speciale.

Celuloza este altă polizaharidă de mare importanță pentru utilizările ei și ale derivaților ei în pictură. Ea reprezintă componenta fibrelor vegetale și a lemnului (suport în numeroase tehnici de pictură).

Celuloza este o macromoleculă filiformă, formată din mai multe molecule de glucoză. Formula ei brută este $(C_6H_{10}O_5)_n$.



celuloza

În celuloză macromoleculele sunt orientate paralel numai în anumite zone numite *cristalite*. Cu cât gradul de orientare este mai mare, cu atât rezistența mecanică a fibrelor de celuloză este mai mare De asemenea rezistența mecanică a fibrelor crește cu cât macromolecula este mai mare. Dacă gradul de polimerizare este mai mare de 100, celuloza poartă numele de *α celuloză*[33]. Calitatea celulozei se apreciază după conținut în α celuloză.

În zona de orientare paralelă a unui număr mare de macromolecule ce alcătuiesc microfibrilele, se formează legături de hidrogen intermoleculare între grupele hidroxil. Aceste legături transversale față de axa fibrei sunt slabe, dar sunt numeroase, așa că acțiunea lor se însumează. Ele contribuie la rezistența mecanică generală a fibrei, împiedicând alunecarea macromoleculelor unele în raport cu altele.

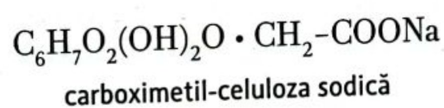
Celuloza poate suferi în mod natural o serie de degradări care se manifestă prin ruperea legăturilor C–O și C–C. Aceste degradări pot fi: oxidative, termice, mecanice, fotochimice sau biochimice. Toate aceste degradări conduc la o scădere a gradului de polimerizare a celulozei mai mult sau mai puțin pronunțată, în funcție de intensitatea proceselor de degradare.

În lucrările de restaurare, pentru efectuarea unor comprese, se folosește o pastă de celuloză curată, liberă de produse de albire sau încleiere. Un asemenea produs cunoscut sub numele de *Arbocel*, se livrează în mai multe sortimente pentru utilizări diverse.

Dintre derivații de semisinteză ai celulozei, cu aplicații în restaurare, amintim eterul metilic, ***metil-celuloza*** (tylose, metilan) o substanță macromoleculară solubilă în apă rece, cu formarea unei soluții coloidale, vâscoase, insolubilă în apă caldă. Este folosită în operația de curățire a picturilor murale ca agent tixotrop. Se mai folosește ca agent de încleiere și ca apret in industria textilă.

În comerț există mai multe sortimente cu solubilități variabile în funcție de gradul de polimerizare și de eterificare. Produsele cu grade de polimerizare 100 – 150, sunt solubile în apă. Cele cu grade de polimerizare superioare sunt solubile în solvenți nepolari și în alcool.

Un alt derivat al celulozei, care conține grupe metil-carboxilice, este ***carboximetil-celuloza*** (CMC, NaCMC).


$$C_6H_7O_2(OH)_2O \cdot CH_2{-}COONa$$
carboximetil-celuloza sodică

Se obține din celuloză sodică și acid monocloracetic. Are loc o substituire a hidrogenilor din grupările OH ale celulozei cu gruparea metilcarboxilică. În funcție de condițiile de lucru și de calitatea celulozei, se obțin produse cu grade diferite de substituție și de polimerizare. Produsele industriale conțin în medie între 0,5 și 1,2 grupări metilcarboxilice pe molecula de glucoză, gradul de polimerizare fiind cuprins între 300 și 3.000.

Se prezintă ca o pulbere albă, higroscopică, fără gust și miros. Solubilitatea în apă este mică. Sarea de sodiu este însă solubilă atât în apă rece cât și în cea caldă, cu formarea

---

33 În mod convențional s-a stabilit că partea de celuloză insolubilă într-o soluție de 17,5% hidroxid de sodiu, conține o celuloză cu calități superioare, formată din macromolecule cu grade de polimerizare mai mari de 100.

unei soluţii coloidale, vâscoase sau a unor geluri cu proprietăţi tixotrope (în funcţie de concentraţie). Solubilitatea în apă creşte pe măsură ce creşte şi gradul de substituţie.

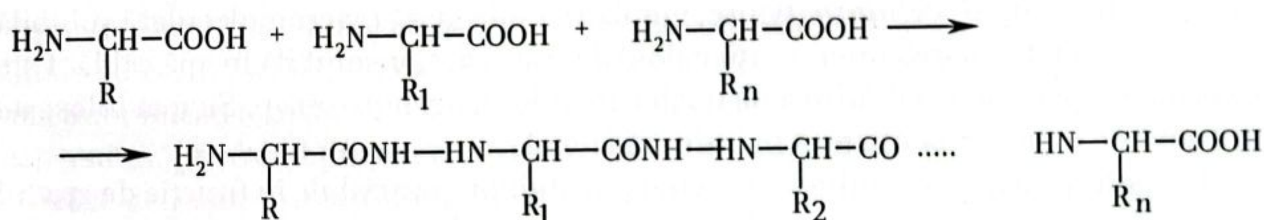
Prin conservarea soluţiilor la temperatura camerei, datorită unor procese de biodeteriorare provocate de microorganisme, se formează produşi de depolimerizare, care conduc la scăderea vâscozităţii.

Peliculele de carboximetil-celuloză nu sunt elastice. Această proprietate poate fi îmbunătăţită prin adăugarea de glicerină.

Carboximetil-celuloza folosită în lucrări de restaurare trebuie să fie neutră din punct de vedere chimic (să nu aibă reacţie alcalină) şi să nu conţină impurităţi din fabricaţie (clorură de sodiu şi glicolat de sodiu).

5.2.10. Lianţi proteici

Printre substanţele de natură organică folosite ca lianţi, se găseşte o serie de substanţe cu structura macromoleculară, de origine animală (laptele, ouăle, serul din sânge, cleiurile animale), denumite *proteine*. Acestea sunt formate prin policondensarea mai multor molecule de α–amino-acizi, noua legătură formată (-CONH-) numindu-se *legătură peptidică* (v. Partea I, cap 2.6):



Formarea unei proteine prin policondensarea moleculelor de α aminoacizi

Se obţin astfel catene polipeptidice lungi, formate din numeroşi aminoacizi, în proporţii diferite, ce caracterizează diverse proteine.

O catenă polipeptidică poate conţine în afara grupelor $-NH_2$ şi $-COOH$, marginale şi alte grupări acide sau bazice care provin din resturile laterale ale unor aminoacizi dicarboxilici sau diamino-acizi.

Ca şi aminoacizii, proteinele sunt amfioni macromoleculari. Punctul izoelectric este specific fiecărei proteine, găsindu-se situat la pH 4,6 - 5,3. Datorită caracterului lor puternic polar, proteinele sunt insolubile în solvenţi organici. În apă solubilitatea lor e minimă la punctul izoelectric.

Solubilitatea proteinelor în apă se datorează solvatării grupelor polare. Proteinele fibrilare (cum este gelatina), suferă o imbibiţie puternică înainte de dizolvare şi formează la răcire geluri elastice (piftii). La adăugarea de electroliţi în soluţiile de proteine acestea precipită reversibil.

Prin încălzire în soluţie apoasă, proteinele trec brusc, la o anumită temperatură critică, într-o formă insolubilă. Se spune că proteina s-a denaturat. Un exemplu bine cunoscut este coagularea albuşului de ou. Denaturarea proteinelor mai poate fi produsă şi de alte surse de energie cum este lumina ultravioletă, sau de substanţe chimice.

Proteinele sunt denaturate de substanţe ionice (acizi, baze), substanţe care le precipită la punctul izoelectric (detergenţi în concentraţie mică), precum şi de unii solvenţi organici (alcoolul, acetona).

Prin îmbătrânire proteinele îşi micşorează solubilitatea. În urma acestui proces rezistenţa lianţilor proteici creşte. Trebuie reţinut faptul că multe proteine în stare denaturată sunt mai uşor hidrolizate de enzime decât în stare nativă. Acest fapt poate constitui un indiciu asupra posibilităţii de degradare a lianţilor proteici în picturi, prin agenţi de biodeteriorare. Unele proteine se denaturează mai uşor, sau mai greu, altele, deloc, ca gelatina sau caseina. În unele cazuri prin denaturare se produc transformări mai profunde ale moleculelor, astfel că denaturarea devine ireversibilă, cum este cazul albuşului de ou.

Denaturarea proteinelor este cauzată de ruperea unui mare număr de legături intermoleculare şi schimbări în conformaţia moleculei.

După solubilitate şi structură chimică, proteinele utilizate în diversele tehnici de pictură pot fi clasificate în proteine solubile, insolubile şi proteide (proteine conjugate). În descrierea lianţilor proteici, vom urma această clasificare.

5.2.10.1. Proteine solubile

În această categorie intră albuminele din albuşul de ou, cele din zerul obţinut după precipitarea caseinei din lapte şi cele din serul de sânge.

Albumina din ou (ovalbumina). Oul a fost folosit la prepararea culorilor, atât la pictura pe panou cât şi în pictura murală. Se folosea fie oul întreg, fie numai albuşul sau numai gălbenuşul. Pictura veche în tempera, se baza pe folosirea ouălor ca materie cu rol de liant principal.

Compoziţia chimică a albuşului şi a gălbenuşului este diferită. Partea activă ca liant a albuşului se datorează ovalbuminei. Albuşul conţine 12% proteine, formate din ovalbumine (două treimi), precum şi din globuline, mucine şi alte proteine. Mai conţine hidraţi de carbon, substanţe minerale şi foarte multă apă. Este un liant fragil, lucios, transparent, care crapă după uscare dacă este aplicat în strat gros. Pentru plastifiere se foloseşte glicerina, zahărul, mierea. Prin îmbătrânire se îngălbeneşte sau devine brun-portocaliu.

S-a folosit mult ca liant în Evul Mediu, în pictura miniaturilor. Este întâlnit într-o serie de reţete pentru poleirea cu foiţă de aur[34]. În amestec cu varul formează un albuminat de calciu. Acesta se întăreşte repede şi devine insolubil. Este folosit ca adeziv. A mai fost folosit ca verni temporar pentru pictura în ulei şi, se pare, ca strat protector în pictura murală.

Gălbenuşul de ou conţine în principal 22 - 38% grăsimi (uleiul de ou), 15% proteine. Partea activă ca liant a gălbenuşului se datorează emulsiei de grăsime-proteină, emulgator fiind o fosfolipidă din gălbenuş - lecitina (3%). Gălbenuşul mai conţine săruri minerale (1%), apă peste 50% şi alte substanţe. Culoarea galbenă se datorează luteinei şi zeaxantinei (pigmenţi carotenoidici).

Se foloseşte la prepararea culorilor tempera.

---

[34] Cennini, C., op. cit., cap. CXXXIV, p. 117; Dionisie din Furna, op. cit., p. 64.

Albumina din serul de sânge este solubilă în apă rece și s-a folosit ca liant din cele mai vechi timpuri. Sub forma sărurilor de calciu, insolubile, s-a folosit în pictura murală decorativă.

Soluțiile de albumine se conservă la rece, în prezența substanțelor antiseptice.

Albuminele conținute în zer, lactalbumina și lactoglobulina, nu au aplicații directe ca lianți. Lactalbumina care se găsește sub formă de soluție coloidală, nu precipită sub acțiunea acizilor organici. Deoarece cu prilejul obținerii brânzei pentru prepararea caseinatului de calciu, separarea zerului nu se face în totalitate, o parte din componentele lui (lactalbumina și lactoglobulina, lactoza și săruri minerale) rămân în brânză. Componentele proteice rămase din zer se regăsesc în produsul final sub forma sărurilor de calciu, cu calități mai slabe decât caseinatul de calciu.

5.2.10.2. Proteine insolubile în apă (scleroproteine)

În această categorie intră proteinele de constituție a cartilagiilor, tendoanelor, pielii, părului, etc. Componenta principală proteică a țesuturilor conjunctive, a oaselor, tendoanelor și pielii este *colagenul*. Printr-o încălzire prelungită cu apă, colagenul se dizolvă transformându-se în ***gelatină*** sau clei. În reacția care are loc, se rup o parte din legăturile peptidice.

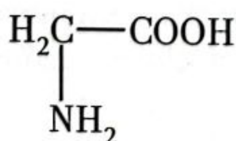
Gelatina se dizolvă în apă la o ușoară încălzire, formând soluții vâscoase, care la răcire se transformă în geluri elastice (piftii) cu o concentrație foarte mică în gelatină (2 - 3‰).

Gelurile sunt rezultatul imobilizării apei de către macromoleculele filiforme de gelatină, care formează o rețea neregulată. O parte din apă e reținută și prin hidratarea grupelor polare. Principala întrebuințare a proteinelor extrase din oase, cartilagii sau piei, este de *clei*. Aceste cleiuri sunt denumite ***cleiuri de glutină***.

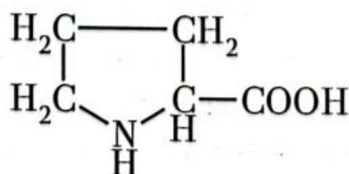
Indiferent de proveniență cleiurile conțin constant trei aminoacizi principali: *glicocolul (glicina), prolina și hidroxiprolina*.

Cleiul în stare pură este un produs amorf, inodor, incolor și insipid. Se obține în plăci transparente, incolore, casante, de grosimi variind între 1 mm și 10 - 12 mm, sau în granule. Sortimentul cel mai curat constituie ***gelatina alimentară***.

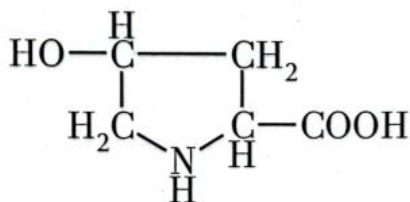
Cleiul se umflă în apă rece și se dizolvă la cald. Alcoolul, taninul, formaldehida precipită cleiul din soluție. Prin fierbere îndelungată sau repetată, soluțiile de clei își pierd mult din puterea de lipire, datorită hidrolizei pe care o suferă polipeptidele respective. Din această cauză, pentru obținerea soluțiilor de clei, după îmbibarea prealabilă cu apă rece, acestea se încălzesc pentru scurt timp pe baia de apă la maximum 60 °C, temperatură la care rezistența mecanică a cleiului nu este afectată.



glicocolul



prolina



hidroxiprolina

Datorită alterărilor posibile sub influența microorganismelor, se prepară cantitatea de clei necesară pentru o zi. Pentru a evita alterările soluțiilor de clei li se adaugă substanțe conservante (timol, fenol, acid salicilic, etc).

Peliculele de cleiuri de glutină au o rezistență redusă la intemperii și nu sunt rezistente la atacul fungilor și insectelor. Alterările biochimice produse în urma unor reacții de natură enzimatică conduc la scindări ale proteinelor respective prin ruperea legăturilor polipeptidice, hidrolize, desaminări, etc, ce produc pierderea totală sau parțială a proprietăților adezive.

Există mai multe sortimente de cleiuri de glutină: clei de piele, clei de oase, clei de pește.

Cleiul de piele provine prin fierberea deșeurilor de piei din tăbăcării și a deșeurilor de pergamente. Înainte pictorii și-l preparau singuri, după cum atestă cărțile de pictură. Cleiul de piele se găsește astăzi sub forma unor plăci, granule sau măcinat. Sortimentul superior îl constituie *gelatina*. Cleiul de piele este mai elastic decât cel obținut din oase. Datorită elasticității mai bune, gelatina se folosește la prepararea grundurilor de cretă.

Un clei superior îl constituie ***cleiul de iepure*** obținut din cartilagiile de iepure.

De asemenea, unul din cele mai bune cleiuri este și ***cleiul de pește***, obținut prin uscarea la aer a bășicii înotătoare a sturionilor (nisetru, morun, cegă). În stare brută se prezintă sub forma unor foi semitransparente, sensibile la apă, de culoare galbenă - deschisă. Prin dizolvare în apă caldă (pe baia de apă) se face o separare prin decantare a cleiului de partea insolubilă. Soluția de clei astfel obținută poate fi concentrată la cald până la uscare și conservată ca atare. În comerț se livrează și clei de pește granulat. Cleiul obținut din folii este mai sigur, față de sortimentele granulate, uneori dubioase. Elasticitatea cleiului de pește este superioară celorlalte cleiuri animale. Cleiul de pește nu formează un gel asemănător cleiului de piele, gelatina sa având masă moleculară mai mică.

Rețetele de cleiuri pentru extragerea picturilor murale executate în tehnica frescă, recomandă folosirea cleiului de pește, mai elastic, în locul cleiurilor de piele sau de oase folosite în trecut.

Prin fierberea cartilagiilor și oaselor de vită se extrage un clei mai puțin elastic, cu aplicații mai mult industriale, numit ***clei de oase***.

Elasticitatea constituie una din proprietățile importante ale unui clei ce urmează a fi folosit pentru prepararea grundurilor. Din sortimentele de cleiuri existente, gelatina și cleiul de pește sunt cele mai bune.

Elasticitatea unui clei este influențată de umiditatea aerului. La temperatura obișnuită, gelatina conține 14 - 18% apă, ce joacă rol de plastifiant. În aer uscat, gelatina pierde apa și elasticitatea, devine casantă. În aceste condiții grundurile crapă punând în pericol integritatea operei. Pentru a evita aceste fenomene, în clei se adaugă substanțe higroscopice, ca glicerina, glucoza, zahărul, mierea. Adăugarea în exces a acestor substanțe poate fi dăunătoare, grundurile devenind prea lipicioase pe vreme umedă.

Rezistența mecanică inițială a unui clei nu se schimbă mult în mediu uscat. Grunduri de cretă și gips lucrate cu clei s-au conservat foarte bine. Prin îmbătrânire cleiul devine mai puțin solubil în apă. În timp, în grundurile cu clei expuse în medii cu umiditate excesivă, se pot declanșa procese de biodeteriorare, datorită acțiunii microorganismelor care periclitează integritatea picturilor respective. Pentru a evita apariția acestor procese se adaugă conservanți.

Ca **liant** al culorilor, cleiul este foarte puțin folosit, deoarece soluția de clei se gelatinizează repede la temperatura ordinară precum și datorită tensiunii mari ce se creează în stratul de culoare și tendinței ca acesta să se exfolieze. Cu concentrații mici de clei în culori, nu se asigură o saturație a culorilor după uscare. Din aceste cauze folosirea lui se limitează la prepararea unor guașe și în pictura decorativă.

Pentru utilizări tehnice, se mărește fluiditatea soluțiilor de clei prin adăugarea de soluții ale unor acizi (acid acetic, acid oxalic) sau săruri (clorura de calciu).

Pentru folosirea în pictură, fluiditatea soluției de clei se mărește mult prin adăugarea de cloral hidrat[35], substanță volatilă care se evaporă după un timp din clei.

5.2.10.3. Proteine conjugate (proteide)

Substanțele ce fac parte din această categorie sunt combinații între o proteină și o componentă neproteică. Dintre aceste proteine, o importanță deosebită o are *caseina*. ***Caseina*** este o fosfoproteidă ce se găsește în lapte. Substanțele proteice din lapte sunt formate din cazeină (80 - 85%), lactalbumina (10 - 12%) și lactoglobulina (5 - 8%). Caseina conține 0,5% fosfor. Caseina este conținută în lapte sub forma unor particule globulare, dispersate, de sare de calciu. La încălzire caseina nu coagulează. Acizii o precipită imediat (caseină liberă). Cheagul o coagulează transformând-o în paracaseină (sare de calciu), insolubilă, care este componenta principală a brânzei. Odată cu precipitarea paracaseinei, se formează și o peptidă solubilă, *albumoza* din zer. Prin ruperea hidrolitică a moleculei caseinei, o parte din ea devine solubilă.

Caseina industrială se obține prin precipitarea laptelui de vacă degresat, cu acid lactic (caseina lactică) sau acetic. După precipitare, caseina industrială se spală cu apă, se usucă și se macină. Caseina uscată, poate fi conservată mult timp, dacă umiditatea ei este sub 12% (pentru caseina cheag) și maximum 10% pentru cea lactică. Raportat la substanță uscată, caseina industrială conține 78 - 82% proteine. Cantitatea de grăsime este sub 1% pentru caseina obținută din cheag și 2 - 3% pentru cea acidă. Cantitatea de săruri minerale este de 7 - 8% pentru caseina cheag și mai mică, de 2 - 3% pentru cea acidă. Conținutul în grăsimi și săruri minerale micșorează puterea adezivă a cleiurilor de caseină.

Caseina comercializată pentru uz artistic este o pulbere fină, albă sau slab crem, obținută prin precipitare cu acid lactic. Prospectele ce însoțesc produsul nu dau date privind conținutul în proteine, grăsimi sau săruri minerale.

Caseina este insolubilă în apă sau solvenți organici. Se solubilizează cu amoniac, carbonat de amoniu, borax, carbonat de sodiu, hiroxid de sodiu, cu formarea unei mase vâscoase, adezive.

În prezența formolului caseina se întărește și trece într-un produs de condensare termoplastic, *galalitul*. Datorită acestui comportament este contraindicată folosirea soluțiilor de formol (ca antiseptic) în tratarea mucegaiurilor, bacteriilor sau altei microflore ce apar pe picturi murale executate cu lianți proteici. Pentru a evita producerea unor astfel de reacții care conduc la exfolierea picturilor, înainte de a proceda la acțiuni de conservare prin folosirea formolului trebuie cunoscută compoziția straturilor de culoare.

---

[35] Cloralul hidratul este hidratul de tricloracetaldehidă ($C_2H_3Cl_3O_2$).

Caseina reacționează cu varul, formând o sare de calciu - caseinatul de calciu - insolubil în apă, care se întărește repede. Se folosește ca adeziv. Cu cât raportul caseină / var este mai mare, cu atât cleiul obținut este mai tare și mai contractil.

Caseinatul de calciu, preparat din brânza de vaci degresată și var pastă, a fost mult folosit în trecut, atât în pictură ca liant al culorilor, cât și în lucrări de restaurare - pentru prepararea unor mortare și pentru consolidarea tencuielilor picturilor murale. Ca liant, caseinatul de calciu este mai rezistent decât carbonatul de calciu liantul picturilor în frescă, ceea ce contribuie la conservarea deosebită a culorilor în care este folosit. Prezența unui liant proteic foarte probabil a caseinatului de calciu în pictura exterioară a bisericilor din Bucovina, demonstrează acest lucru[36].

Plecând de la această observație s-a preparat o dispersie apoasă de caseinat de calciu, din var și brânză degresată de vacă sau pulbere de caseină, cunoscută sub denumirea de *dispersie transparentă de caseinat de calciu* și se folosește ca fixativ pentru pictura în frescă[37,38]. Fiind puternic alcalină, este incompatibilă cu pigmenții nerezistenți la var.

Dizolvată în soluții de amoniac, borax sau carbonat de amoniu, caseina poate emulsiona uleiul de in. Emulsia servește la prepararea unui bun liant pentru culori.

---

[36] Merticaru, C., Istudor, I., Câmpeanu, Ghe., *Investigations Concern the Outdoor Wall Painting on the 16th Century monasteries from Bucovina, Romania*, în art' 05 - 8th International Conference on "Nondestructive Investigation and Microanalysis for the Diagnostics and Conservation of the Cultural and Enviromental Heritage", Lecce (Italy), May 15 - 19th, 2005.

[37] Istudor, I., Ciobanu, Ghe., *Dispersii de caseinat de calciu folosite în conservarea picturilor murale în frescă și tempera*, în Cercetări de conservare și restaurare 2, Muzeul Național de Istorie, București, 1982, pag. 127.

[38] Gheorghe Ciobanu și ing. Ioan Istudor, *Procedeu pentru obținerea unei soluții transparente de caseinat de calciu*, brevet de invenție, nr. 57358/17.10.1972.

Capitolul 6

Sicativi

6.1. Definiție. Compoziție

Prin sicativi se înțeleg compușii unor metale (plumbul, cobaltul sau manganul), care introduși în uleiurile sicative accelerează procesul de uscare. Ei sunt catalizatori de oxidare și de polimerizare.

Procedeele mai vechi de accelerarea uscării uleiurilor, constau în fierberea uleiurilor la temperaturi ridicate (250 - 300 °C) cu oxizi de plumb (miniu, litargă). În aceste condiții se obținea un ulei sicativ, dar închis la culoare datorită temperaturii ridicate de încălzire.

După procedeele mai noi, se prepară mai întâi sicativii din oxizi (de plumb, mangan, cobalt) și acizi rezinici[1], acizi naftenici[2] sau acid linolenic. Se obțin săruri (săpunuri) numite *sicativi*. Aceștia se introduc în uleiuri la 120 - 160 °C, temperatură la care uleiurile nu se mai brunifică.

Uscarea uleiurilor de in în care s-au introdus sicativi se face în intervale diferite de timp, după natura sicativului. Astfel cu sicativ de cobalt se usucă în 5 ore, cu sicativ de mangan în 12 ore, cu sicativ de plumb în 20 ore, iar cu un sicativ de zinc în 90 de ore.

Cantitatea optimă de sicativ care se adaugă în ulei variază între 0,05 - 0,1% cobalt, 0,06-0,40 mangan și o cantitate mai mare de plumb[3]. Cantitățile mai mari de sicativi nu accelerează mai mult uscarea, dar înrăutățește calitatea peliculei.

Față de linoleați și rezinați, naftenații au un dublu avantaj: deoarece sunt acizi saturați și au o stabilitate chimică superioară, nu au tendința de autooxidare; în al doilea rând, datorită masei moleculare mai mici, conținutul în metal este mai ridicat pentru aceeași cantitate de sicativ.

Adăugarea sicativilor în culori se face numai la culorile care se usucă mai greu (culori organice, bitum, negru de fum), deoarece determină o înnegrire a lor, pierderea elasticității peliculei și grăbirea îmbătrânirii. Straturile mai groase de culoare nu trebuie să conțină sicativi în cantitate mare, pentru a se evita uscarea prea rapidă a uleiului la suprafață, împiedicând astfel uscarea straturilor inferioare de ulei. Suprafața se încrețește și crapă. Cantitatea practică de sicativ ce se adaugă, depinde de conținutul fiecăruia în metalul respectiv. Iată câteva exemple (după Slanschi):

---

[1] Acizi rezinici folosiți sunt acizii din colofoniu, în special acidul abietic.

[2] Acizii naftenici sunt acizi organici saturați, monobazici, cu structură ciclică.

[3] Blaga, A., Robu, C., loc. cit., p. 180.

- 2,3% cobalt în rezinatul de cobalt
- 6,7% cobalt în linoleatul de cobalt
- 7,0% mangan în rezinatul de mangan
- 8,5% mangan în linoleatul de mangan
- 18% plumb în rezinatul de plumb
- 26% plumb în linoleatul de plumb

Diferite culori preparate cu același ulei, au timpi de uscare diferiți. Unele culori se usucă mai repede, altele mai încet. După Jacques Blockx[4], fiecărei culori trebuie să i se lase timpul necesar de uscare, adăugarea sicativilor considerând-o inadmisibilă pentru pictura artistică. Unii artiști cântărind avantajele și dezavantajele folosirii sicativilor, sunt de părerea utilizării lor raționale și numai la culorile cu uscare foarte lentă [5].

Sicativii se comercializează de obicei cu conținut fix în metal (10, 6 sau 3% Co, 9 sau 6% Mn, 30 sau 10% Pb).

6.2. Mecanismul acțiunii sicativilor

După modul de acționare, sicativii se clasifică în două grupe: de suprafață și în masa filmului.

1. *Sicativi de suprafață*, cum sunt cei de cobalt și mangan usucă filmul de ulei începând de la suprafață către bază. Reacțiile de oxidare sunt preponderente în acest caz.

2. *Sicativi care acționează în masa filmului* (cum sunt cei de plumb) care usucă filmul pe toată grosimea lui. Acești sicativi sunt mai ales catalizatori de polimerizare.

În mod obișnuit se adaugă în ulei amestecuri de sicativi.

Activitatea sicativilor este influențată de lumină, temperatură, umiditate, poluarea atmosferei prin gaze reducătoare, prezența compușilor sulfurați în solvenți, etc. În anumite condiții, acțiunea sicativilor este încetinită de prezența unor substanțe ce inactivează sicativii.

Inactivarea sicativilor se poate datora prezenței în uleiurile crude, nerafinate, a unor compuși antioxidanți, fenolici, sulfurați sau amine. De cele mai multe ori o dezactivare a sicativilor se datorează unor pigmenți adsorbanți. Asemenea pigmenți sunt negrul de fum, cărbunele animal sau vegetal, albul de titan, albastrul de Prusia, câteva ocruri etc. Pentru uscarea normală a uleiurilor care conțin acest tip de pigmenți este necesară o cantitate mai mare de sicativ.

După Jacques Blocks, un antisicativ foarte bun este alumina foarte pură, preparată pe cale umedă. Cu uleiul de mac, dă o pastă incoloră ce se amestecă ușor cu culorile, le face mai strălucitoare și mai solide[6].

---

[4] Blockx, J., *Compendium*, Imprimerie J.E. Buschmann, Anvers 1922, p. 37.
[5] Lăzărescu, L., *Pictura în ulei*, Editura Signal Plus, Deva 1996, p. 187.
[6] Blockx, J., op. cit., p. 38.

Capitolul 7

Plastifianți

7.1. Definiţie. Proprietăţi

Dintre numeroasele definiţii propuse pentru plastifianţi[1], a fost reţinută aceea care îi caracterizează cel mai bine în cazul materialelor filmogene. După această definiţie, plastifianţii sunt produse cu tensiune de vapori neglijabilă în condiţiile de utilizare şi care oferă filmului calităţi de supleţe.

Un plastifiant trebuie să posede următoarele proprietăţi:

- să fie cât mai puţin volatil, respectiv să aibă o tensiune de vapori neglijabilă,
- să fie neutru şi stabil chimic;
- să nu hidrolizeze cu apa (să nu devină acid);
- să nu reacţioneze cu compuşii filmogeni;
- să fie insolubil în apă;
- să nu se descompună termic sau fotochimic;
- să fie inodor, incolor şi să nu se coloreze sub influenţa factorilor exteriori;
- să fie compatibil cu toate componentele peliculei;
- să rămână fluid la temperatură scăzută;
- să nu fie inflamabil.

Pentru pelicule de lacuri şi vopsele, mulţi compuşi organici cu masă moleculară mare, îndeplinesc aceste condiţii.

Majoritatea substanţelor folosite ca plastifianţi sunt esteri ai unor acizi organici sau anorganici.

7.2. Clasificarea plastifianţilor

Există mai multe criterii de clasificare a plastifianţilor: interacţiunea cu polimerii, masa moleculară, structura chimică.

---

[1] În anul 1952 Uniunea Internaţională de Chimie Pură şi Aplicată a publicat următoarea definiţie adoptată de Comitetul pentru nomenclatură din domeniul macromoleculelor "un plastifiant sau un extender este o substanţă încorporată într-un material (de obicei un material plastic sau un elastomer) spre a-i mări flexibilitatea, prelucrabilitatea sau alungirea. Un plastifiant poate reduce vâscozitatea, temperatura de congelare sau modulul de elasticitate al produsului". După A. K. Doolittle, „un extender sau material de umplutură este un diluant, relativ nevolatil, care poate înlocui o parte din plastifiantul adevărat, fără a modifica considerabil proprietăţile substanţei plastifiate" (Oltean D., *Tehnologia Plastifianţilor Esteri*, Editura Tehnică, Bucureşti, 1980, p. 11).

a) După *modul de interacțiune cu polimerii* plastifianții se împart în:
- plastifianți primari sau dizolvanți și
- plastifianți secundari sau nedizolvanți.

b) După *masa moleculară* se deosebesc:
- plastifianţi simpli formaţi din compuşi chimici cu masă moleculară sub 500, cu formule chimice şi proprietăţi fizice şi chimice bine definite; plastifianţii simpli au putere de solvatare mare, se prelucrează uşor;
- plastifianţi polimeri cu mase moleculare cuprinse între 600 şi 3000, care sunt substanţe vâscoase, cu aspect răşinos, cu natură chimică cunoscută, dar nedeterminată ca indivizi chimici; polimerii plastifianţi au o permanenţă mai mare, volatilitate şi putere de migrare mică.

c) După *structura chimică* se clasifică în:
- esteri ai acizilor organici (ftalic, adipic, sebacic, citric, tartric, ricinoleic, oleic, stearic, etc) de exemplu ftalaţi de dibutil, dimetil sau dietil, oleat de butil, stearat de butil, abietat de metil;
- esteri ai acidului fosforic din care cităm tributil fosfatul și tricrezil fosfatul;
- poliglicoli, cum sunt glicerina și polietilen glicolii;
- cetone (camforul), eteri (eteri ai glicerinei, eterul crezilic, etc).

7.3. Mecanismul plastifierii

Plastifianții primari, prin structura lor chimică, conduc la formarea unor combinații de adiție cu substanțele peliculogene, numite solvați. Solvații sunt cu atât mai stabili, cu cât este mai mică afinitatea grupelor funcționale ale plastifiantului la polimer. În solvați, moleculele plastifiantului pătrund printre macromoleculele polimerului pe care le îndepărtează ușor, le umflă, le gonflează sau le îmbibă. În acest fel atracțiile dintre macromoleculele polimerului se micșorează rezultând o supleţe a filmului.

Acest tip de plastifiere se numește prin *asociație moleculară* și este caracteristic plastifianților solvați.

Plastifianții secundari nu sunt capabili să formeze solvați cu polimerul, neavând afinități chimice pentru acesta. Ei sunt numiți *pseudoplastifianți*. După evaporarea solventului aceștia rămân printre lanțurile macromoleculelor substanțelor filmogene, care se depărtează unele față de altele, plastifiantul acționând ca un lubrefiant, fără gonflare. Această formă de plastifiere se numește prin *inserție moleculară*. Spre deosebire de plastifianţii solvaţi, plastifianţii secundari nu sunt reţinuţi energic de către substanţele filmogene.

Din această cauză, peliculele care conţin asemenea plastifianţi transpiră la temperatura ordinară, suprafaţa lor devine grasă şi moale la atingere.

Între cele două tipuri de plastifiere sunt posibile şi cazuri intermediare. Cea mai mare parte a plastifianţilor utilizaţi sunt mai mult sau mai puţin buni solvaţi ai polimerului şi nu fac altceva decât să-i umfle macromoleculele. Ei au fost numiţi *plastifianţi gelatinizanţi*.

Gelatinizarea este deci o solvatare incompletă care depinde de temperatură.

În procesul de plastifiere s-au observat unele efecte secundare. Dacă efectul plastifianților solvați este prea puternic, se diminuează coeziunea filmului, apare tendința de curgere. În general se observă o scădere a proprietăților mecanice a acestora.

Pseudoplastifianții dau filme mai dure, neavând tendința de a se înmuia la cald sau de a curge. Plastifianții gelatinizanți au proprietăți intermediare, fără a prezenta defectele celor două tipuri de plastifiere. De aceea sunt cel mai mult folosiți în practică.

Compatibilitatea unui plastifiant cu un polimer, se face practic prin încălzirea amestecului celor două substanțe până la dizolvare. Se lasă apoi să se răcească și se notează temperatura la care apare o tulbureală sau o separare. Cu cât această temperatură este mai coborâtă, cu atât mai bună este compatibilitatea celor două substanțe.

Capitolul 8

Verniuri

8.1. Definiție

Verniurile sunt soluții de substanțe organice, transparente sau slab gălbui, solubile în solvenți organici sau uleiuri sicative și care, prin uscare, formează o peliculă. Se obțin din rășini naturale și sintetice, din uleiuri sicative, din ceară, din balsamuri și din diverși solvenți organici. Se folosesc în pictura în ulei sau tempera, în diverse scopuri.

8.2. Clasificarea verniurilor după funcțiile lor

După Marc Havel se disting patru funcții caracteristice verniurilor[1]:
- verni de pictură – se adaugă în culori pentru a îmbogăți liantul;
- verni de retuș – împrospătează culorile;
- verni izolant – evită reacțiile nedorite între două straturi;
- verni final sau de tablou – cu rol optic și de protecție.

8.2.1. Verni de pictură

Prin adăugarea verniului în culori, pe lângă îmbogățirea în liant, culoarea își modifică fluiditatea, devine mai transparentă, se usucă mai repede. În acest scop se folosesc verniuri pe bază de rășini moi (damar, terebentină de Veneția), ulei de in și un solvent (esență de terebentină). Prezența uleiului în cantitate mare deranjează pentru tonurile deschise sau reci datorită tendinței lui de îngălbenire la uscare.

8.2.2. Verni de retuș

Se folosește pentru a reda culorilor profunzimea inițială, scăzută prin pierderea parțială a liantului și modificarea indicelui de refracție ce are drept consecință întunecarea lucrării. Verniul de retuș umple spațiile rămase libere redând culorilor profunzimea inițială.

Este necesar un verni diluat, care să pătrundă cu ușurință în culoare. Pentru lucrări mai vechi se folosesc solvenți cu putere de pătrundere mai mare decât esența de terebentină, cum sunt esența de petrol sau alcoolul etilic.

---

[1] Havel, M., op. cit p. 151, Vibert, J.G., *La Science de la peinture*, Paul Ollendorff Editeur, Paris 1893, p. 148) și Langlais, X., *La tehnique de la peinture á l'huile*, Flamarion, Paris 1959, p. 196, disting trei grupe de verniuri: verni de pictură, de retuș și de tablou.

Verniurile de retuș diluate, aplicate în straturi subțiri se mai folosesc și ca verniuri temporare.

8.2.3. Verni izolant

Se folosește pentru a izola două straturi de culoare sau de verni, pentru a evita reacțiile nedorite între ele, precum și pentru a izola suporturile, grundurile sau chituirile prea absorbante.

Verniuri mult folosite în acest scop sunt cele obținute din șelac (gumi-lac) și alcool, emulsiile acrilice sau cele de ou.

8.2.4. Verni final (verni de tablou, verni de protecție)

Acest verni are un rol dublu, optic și de protecție. Rolul său principal este de protecție, de izolare a straturilor de culoare de atmosfera înconjurătoare. În atmosferă tabloul este expus acțiunii umidității, oxigenului, gazelor poluante (dioxid de sulf, dioxid de carbon), particulelor de praf și de fum. Acești factori lucrează distructiv deopotrivă, atât asupra operelor de artă expuse atât la interior cât și la exterior. Rolul acestui verni este de a împiedica pătrunderea factorilor nocivi la elementele constitutive ale picturii. Rolul optic este acela de a asigura picturii un grad de profunzime și saturare mai mare, de a da strălucire și uniformitate stratului de culoare.

Aceste verniuri se disting adeseori față de verniurile de retuș, printr-o concentrație mai mare în rășină. Se folosesc cu precădere verniuri din rășini moi (în special damar) dizolvate în esență de terebentină, diluate după nevoie cu white-spirt sau solvent nafta.

Verniurile din rășini tari cum sunt cele din copal și chihlimbar, folosite mult în trecut (unele varietăți de copal semidur se folosesc și astăzi) au unele calități remarcabile, dar ridică probleme atât la preparare cât și la îndepărtarea lor datorită dificultăților de solubilizare.

Una din numeroasele condiții pe care trebuie să le îndeplinească un verni, constă în posibilitatea îndepărtării lor cu ușurință, la nevoie. Din această cauză verniurile finale cu ulei care se îndepărtează în condiții mai energice, cu solvenți (ca alcoolul, acetona), ce afectează stratul de culoare sunt foarte rar folosite. La fel verniurile din rășini tari (chihlimbarul, copalul). Verniurile din rășini moi ca damarul sau masticul sunt solubile dar prezintă rezistență scăzută. Regenerarea lor cu vapori de alcool (metoda Pettenkoffer) trebuie repetată des. Veniurile în alcool sunt periculoase pentru pictura în ulei.

Un verni optic stabil, solubil și rezistent, adică unul ideal, practic nu există.

Verniurile din damar cu ceară de albine sunt mate sau semilucioase și se remarcă printr-o rezistență mai mare la umiditate. Ceara de albine având o stabilitate chimică deosebită se folosește uneori pentru protejarea verniului final. Dacă nu se cere o peliculă lucioasă, acesta este considerat un verni foarte bun. În loc de ceară se mai folosește în ultimul timp silicea coloidală (dioxid de siliciu micronizat), un praf alb, ce nu afectează transparența culorii (v. Partea a II-a, cap. 15.10).

8.3. Substanțele filmogene

Sunt substanțele folosite la prepararea straturilor de protecție (verniuri) pentru pictură. În acest scop sunt folosite unele substanțe dispersabile în apă, unele rășini sau uleiuri sicative[2]:

• *Substanțe dispersabile în apă*. În această categorie intră albușul de ou, gumele vegetale, cleiurile, emulsiile din materiale naturale și sintetice. Uscarea lor se face prin evaporarea apei. Albușul de ou prin îmbătrânire tinde să se coloreze în galben-brun, devine greu solubil, rigid, se exfoliază[3]. Cleiurile proteice solubile în apă (gelatina), devin rigide și necesită adăugarea unor plastifianți. Emulsiile de ou se folosesc ca verniuri izolante.

• *Rășini alcoolice*. Din această categorie fac parte rășinile care se dispersează în solvenți organici (esența de teterebentină, alcool) cum sunt masticul, damarul, sandaracul. Acestea se usucă prin evaporarea solvenților. Soluțiile de rășini în alcool nu sunt indicate pentru vernisarea picturilor în ulei, datorită acțiunii dizolvante a alcoolului asupra peliculei de ulei. Se folosesc pentru fixarea acuarelelor și a unor tempere.

• *Rășini termostabile* ce se dispersează în uleiuri sicative cu ajutorul căldurii (când se descompun parțial). Din această categorie fac parte chihlimbarul și copalul. Uscarea lor se face prin reacții de oxidare și polimerizare a uleiurilor respective. Verniurile sunt lucioase, rezistente la agenții atmosferici, dar culoarea lor deranjează uneori.

• *Uleiurile sicative* de in și mac. Se usucă prin procese de oxidare și polimerizare. Îndepărtarea lor este anevoioasă și riscantă. Îmbunătățirea calității acestor verniuri se face prin adăugarea de rășini moi (damar sau mastic și diluanți). Verniurile rezultate sunt lucioase, elastice și rezistente la acțiunea agenților atmosferici.

• *Rășini sintetice* de policondensare și polimerizare. Din această categorie fac parte rășini cilohexanonice, poliacrilice și vinilice, a căror uscare se face prin evaporarea solvenților. Sunt recomandate în special pentru picturile cu lianți acrilici, iar pentru pictura în ulei ar putea avea „reacții imprevizibile pe termen lung"[4].

Datorită unei adeziuni mai mici a acestora la picturile în ulei, soluțiilor respective li se adaugă rășini naturale pentru îmbunătățirea adeziunii. Adăugarea plastifianților îmbunătățește elasticitatea peliculelor.

8.4. Proprietăți ale soluțiilor de verni

Soluțiile de verni trebuie să îndeplinească anumite condiții referitoare la culoare, transparență, vâscozitate, uscare.

8.4.1. Culoarea

Soluțiile de verni sunt incolore, uneori pot avea diferite nuanțe de galben sau galben-brun. Stratul de verni fiind subțire, culoarea lui practic nu se observă (dacă

---

[2] Jones, H. E., *The effect of aging and re-forming on the case of solubility of certain resins*, în Thomson G. *Recent Advances în Conservation*, Butterworts, London 1963, p. 79 - 83.
[3] Bazzi, M. *Abecedario Pitorico*, Longanesi & C. Milano, 1956, p. 117.
[4] Lăzărescu, L., op. cit., p. 222.

verniul nu este prea închis). Verniurile închise la culoare acționează ca un glasiu, modificând culoarea picturii.

8.4.2. Transparența

Soluțiile de verni trebuie să fie perfect transparente pentru a da pelicule optic corespunzătoare. Unele soluții de verni pot fi tulburi datorită unor componente nesolubilizate încă, a cerurilor sau a apei fin dispersate. Separarea acestor particule se poate face prin sedimentare, filtrare, centrifugare, tratare cu substanțe cu greutate specifică ridicată (alb de plumb, alb de bariu precipitat), ce antrenează particulele în suspensie, tratarea cu solvenți (alcool în cazul cerurilor) sau cu var nestins pentru eliminarea umezelii.

8.4.3. Vâscozitatea

Soluțiile de verni au vâscozități diferite, în funcție de rășinile și solvenții folosiți. Verniurile cu vâscozitate redusă dau pelicule mai subțiri. Pătrund în interiorul stratului de pictură imprimând culorilor o saturație mai mare, în comparație cu verniurile cu vâscozitate mare, care rămâne pe suprafață, formează pelicule mai groase și prea lucioase, produc puține modificări optice[5]. Aceste verniuri pot fi utilizate pentru tempere, desene, gravuri și substraturi poroase.

8.4.4. Uscarea soluțiilor de verni

În funcție de compoziția lor, verniurile se usucă prin:

- proces fizic, de evaporarea solventului;
- proces chimic, în urma căruia componenții inițiali (uleiurile) suferă reacții de oxidare și de polimerizare;
- ambele procese, când verniul conține atât solvenți cât și uleiuri.

După aplicarea lor pe pictură, la timpul potrivit (de obicei după cel puțin un an de la terminarea picturii), soluția intră în procesul de uscare. În primul rând se evaporă solvenții, la început mai repede, apoi mai lent. Dacă se folosesc solvenți prea volatili și în cantitate mare, uscarea se produce repede și este însoțită de o răcire a suprafeței pictate. În condițiile unei atmosfere umede, se poate atinge punctul de rouă[6], ce are ca urmare producerea unui condens pe suprafață, pelicula tulburându-se devine opacă, cu o culoare ușor albăstruie.

Uscarea peliculei trebuie să se producă într-o atmosferă uscată, călduroasă și să se evite adăugarea unei cantități mari de solvenți volatili. Stratul următor de verni se aplică numai după uscarea completă a stratului precedent.

---

[5] Slanschi, B., op. cit., cap. Verniuri.

[6] Punctul de rouă reprezintă temperatura la care atmosfera devine saturată cu vapori de apă (umiditate relativă 100%), apărând condensul. Prin răcire, suprafața poate atinge această temperatură și în acest caz umezeala din atmosferă se condensează pe ea.

Uscarea prea lentă, necorespunzătoare, se explică prin folosirea unor solvenţi impuri, ce conţin rezidii cu volatilitate scăzută sau a unor solvenţi care prin conservare necorespunzătoare suferă reacţii de oxidare cu formarea unor compuşi foarte greu volatili (esenţa de terebentină).

Prin evaporarea solvenţilor, răşinile devin solide. Dacă soluţia conţine şi uleiuri sicative, uscarea acestora începe odată cu evaporarea solvenţilor, dar oxidarea şi polimerizarea lor sunt procese de durată mai mare.

8.5. Proprietăţi ale peliculei de verni

Pentru a-şi exercita rolurile sale peliculele de verni trebuie să prezinte anumite calităţi privind culoarea, elasticitatea, luciul, îndepărtarea lui, etc.

8.5.1. Elasticitatea peliculei

Pelicula de verni trebuie să aibă o elasticitate suficientă pentru a putea prelua tensiuni provocate de variaţiile de temperatură şi umiditate produse în special asupra suportului.

Peliculele obţinute din răşini naturale sunt elastice atât timp cât mai există solvenţi care se evaporă mai lent, după care devin rigide, se fisurează, în final se pulverizează. Adăugarea unor plastifianţi devine necesară. În acest scop se folosesc uleiul de ricin, uleiurile sicative, uleiurile polimerizate sau alţi plastifianţi. Prin adăugarea uleiului în verniurile de răşini, se obţine şi o duritate acceptabilă a peliculelor pentru a le mări rezistenţa la deteriorări mecanice.

Verniurile din uleiuri sicative sunt elastice prin natura lor, dar această elasticitate se micşorează prin procesul de îmbătrânire a uleiurilor. Uleiurile cu uscare lentă sunt mai durabile decât cele cu uscare rapidă sau cele cu sicativi.

8.5.2. Luciul peliculei

Pelicula de verni trebuie să aibă o suprafaţă lucioasă, să reflecte în mod regulat lumina (v. Partea a II-a, cap. 5.2.3.). În acest fel se asigură profunzimea maximă a culorilor, se scot în evidenţă detaliile mai fin nuanţate. Cu cât lumina este reflectată mai difuz de către pelicula de verni, cu atât mai mult scade luciul ei şi creşte matitatea. Pentru unele picturi în ulei se preferă un verni cu un luciu moderat sau chiar lipsa lui (pentru micşorarea luciului se va revedea cap. 8.2.4).

8.5.3. Reversibilitatea

Una din proprietăţile importante ale peliculelor de verni se referă la posibilitatea îndepărtării lor cu uşurinţă, fără a afecta integritatea straturilor de culoare. În

momentul când ele devin necorespunzătoare, nu-și mai îndeplinesc rolul, se îngălbenesc, se fisurează sau se opacizează și când mijloacele de regenerare nu mai dau rezultate, verniurile trebuie îndepărtate. În paragrafele precedente s-a mai discutat această proprietate, atât pentru verniurile din rășini moi sau rășini tari, cât și pentru verniurile din uleiuri sicative. Verniurile din rășini moi, de tip damar și mastic, sunt cele mai folosite, au reversibilitatea cea mai bună.

8.5.4. Comportarea în condiții de umiditate

Peliculele de verni trebuie să fie cât mai stabile sub acțiunea factorilor atmosferici, luminii, umidității, căldurii, factori care lucrează în timp în același sens, de alterare a funcțiilor pentru care au fost aplicate.

Acțiunea îndelungată a umidității atmosferice asupra peliculelor de verni duce la apariția unor opacizări cu reflexe albăstrui sau chiar a alterării mai profunde, când rășina se pulverizează, devine un praf alb. Acest lucru se întâmplă la verniurile din rășini moi, ca damarul, masticul sau colofoniul. Rezistente se dovedesc a fi chihlimbarul și copalul.

Pentru mărirea rezistenței la umiditate se preconizează uneori aplicarea unei pelicule de ceară pe suprafața uscată a verniurilor. În cazul picturilor murale, încăperile cu umiditate relativă ridicată a aerului ca urmare a unei umidități de capilaritate și neaerisirii, pot produce o alterare și „prăfuire" profundă a verniurilor.

8.5.5. Îngălbenirea peliculei

Sub acțiunea oxigenului din aer și a razelor ultraviolete, verniurile se descompun parțial îngălbenindu-se. Este un semn de îmbătrânire a peliculei.

Îngălbenirea verniurilor provoacă modificări de culoare, care schimbă tonurile, reducând contrastul coloristic între părțile luminoase și cele închise. Părțile luminoase capătă o nuanță mai închisă, iar părțile închise se închid și mai mult. Îngălbenirea verniurilor modifică expresivitatea estetică a tabloului.

Verniul de mastic se îngălbenește repede, după câțiva ani. Dintre rășinile moi, damarul este cel mai rezistent. Verniurile de damar cu ulei de in devin galbene sau brune.

Verniurile îngălbenite modifică profund unele culori prin efectul de suprapunere a galbenului transparent peste alte culori. De exemplu, peste albastru apare culoarea verde. Îndepărtarea verniului îngălbenit este necesară, de cele mai multe ori. În acest fel culorile se apropie de valorile inițiale. În unele cazuri înlăturarea lui nu este de dorit.

Introducerea în soluțiile de verni a unor mici cantități de antioxidanți, prelungește viața verniurilor, făcând ca unele efecte ale îmbătrânirii rășinilor, cum este tendința de îngălbenire, să nu se manifeste decât după o perioadă mare de timp (v. Partea a II-a, cap. 9.1.3.1.).

Capitolul 9

Rășini naturale (rezine) și uleiuri volatile

9.1. Rășini naturale (rezine)

9.1.1. Definiție. Compoziție chimică

Rășinile naturale sunt produși de excreție ai unor specii vegetale, în mare parte conifere. În funcție de vechime se cunosc *protorezine* – recent exudate, *teleutorezine* sau rezine învechite și *copali* sau rezine fosile, provenite din arbori care astăzi se cunosc numai ca fosile, cum este cazul chihlimbarului.

Rășini ca damarul, masticul, sandaracul, provin din sud-estul Asiei, precum și din sudul și estul coastelor Mării Mediterane. Copalurile provin din Africa, America de sud, chihlimbarul de pe coastele mării Baltice.

Rășinile exudează natural prin fisuri, sau prin incizii practicate în trunchiul arborilor. În urma rănirii copacilor prin lovire, decojire, flambare etc cantitatea de rezină exudată crește. Proaspăt exudate sunt lichide. În contact cu aerul și lumina își schimbă culoarea și consistența, devin vâscoase sau se solidifică.

Din punct de vedere chimic, rășinile sunt constituite din amestecuri heterogene de substanțe organice cu masă moleculară mare, rezultate de obicei din compuși terpenici ai uleiurilor volatile, prin oxidare și polimerizare[1].

Rășinile naturale sunt amestecuri de eteri, acizi rezinici, alcooli rezinici, (rezinoli și rezinotanoli) liberi sau esterificați, compuși insaponifiabili (rezene), alături de care se întâlnesc derivați fenil-propanici, acizi organici (alifatici, aromatici și grași), gume, mono sau sesquiterpenoide, etc. De aceea rezinele diferă foarte mult unele de altele.

Acizii rezinici sunt di- sau triterpenoide alcătuite din 20 sau 30 atomi de carbon.

Acizii diterpenici (levopimaric, dextrosapinic, α–sapinic, abietic) se întâlnesc în colofoniu, copal, sandarac. Acizii triterpenici sunt derivați ai α și ß-amirenolului și se întâlnesc în damar, mastic, în gume-rezine (elemi).

Rezenele sunt substanțe inerte, neutre și foarte rezistente la agenți chimici, formate din compuși terpenici oxigenați și polimerizați cu structură chimică încă neelucidată.

---

[1] Istudor, Viorica, *Farmacognozie, Fitochimie, Fitoterapie*, vol. 2, Editura Medicală, București 2001, p. 235.

Alcoolii rezinici sunt de obicei triterpenici, cei diterpenici fiind puțin răspândiți. Au fost clasificați în rezinoli și rezinotanoli. Rezinolii sunt triterpene pentaciclice, derivați ai α și ß-amirenolului. Rezinotanolii se formează prin oxidarea rezinolilor.

În rășini se mai găsesc alcooli aromatici liber, sau esterificați cu diferiți acizi aromatici (benzoic, cinamic etc), acizi alifatici (acetic, propionic, etc) și acizi grași hidroxilați.

Unele rășini mai conțin și cantități variabile de uleiuri volatile (uleiuri esențiale, uleiuri eterice), ca de exemplu terebentina.

9.1.2. Proprietăți

Proprietățile fizico-chimice ale fiecărei categorii de substanțe rășinoase, sunt determinate de proporția dintre rășina propriu-zisă (esteri dintre alcooli rezinici și acizi rezinici) și ceilalți componenți (uleiuri volatile, gume, acizi aromatici, etc).

Rășinile au o structură amorfă, sticloasă, casantă. Sunt insolubile în apă. Rășinile tari, cum sunt chihlimbarul și unele sortimente de copal, se dizolvă în uleiuri sicative doar după o prealabilă încălzire, când au loc descompuneri parțiale ale rășinii. Rășinile moi (damar, mastic, sandarac) se solubilizează în solvenți organici, ca alcoolul etilic, acetona, eter, hidrocarburi aromatice, esență de terebentină, etc. Rășinile nu au puncte de topire definite. Fiind amestecuri de mai multe componente, se înmoaie la cald, iar la temperaturi mai ridicate se topesc pe un interval de temperatură.

Expuse la lumină și în prezența aerului, tind să se îngălbenească, să devină rigide prin evaporarea urmelor de uleiuri volatile și să se descompună.

Rășinile acide se dizolvă în hidroxid de sodiu, formând rezinați. Rezinații din colofoniu au întrebuințări multiple. Cei de sodiu se folosesc ca săpunuri și la încleierea hârtiei. Cei de plumb, mangan și cobalt, se folosesc ca sicativi. Acizii rezinici reacționează de asemenea cu unii pigmenți bazici, ca oxid de zinc, oxizi de plumb, ceruză, formând săruri. O micșorare a acidității rășinilor se obține prin esterificarea lor.

9.1.3. Clasificare

Clasificarea rășinilor se face în mod obișnuit în funcție de proporția dintre rășina propriu-zisă și celelalte componente. După această clasificare, în categoria rășinilor ce intră în compoziția verniurilor distingem: rășini (rezine) propriu-zise, oleorezine, oleo-gume-rezine și balsamuri.

După clasificarea substanțelor filmogene de la subcapitolul 8.3, rășinile naturale pentru verniuri se încadrează în *rășini alcoolice* (damar, mastic, sandarac, colofoniu) și *termostabile* (chihlimbar, copal).

9.1.3.1. Rășini alcoolice

Din această categorie fac parte rășinile solubile în solvenți, la rece: damar, mastic, sandarac, colofoniu.

Damar

Este rășina secretată de o specie a genului Dipterocarpus ce crește în Malaezia și în insulele Indoneziene. Se prezintă sub forma unor bulgări transparenți, incolori sau slab-gălbui, cu suprafață prăfoasă. Este solubil în esență de terebentină, în hidrocarburi aromatice și alți solvenți organici. În alcool este puțin solubil. Se topește la 100 - 150 °C. Greutatea specifică este 1,062. Indicele de aciditate este 16 - 18. Din punct de vedere chimic conține acizi triterpenici (damarolic, damarenolic și alții) și două rezene, α-damar- solubilă în alcool și ß-damar- insolubilă în alcool.

Filmul de damar este moale, lipsit de culoare, rezistent la lumină. Adesea filmele de damar se tulbură, se opacizează. După Gettens[2] aceasta s-ar datora prezenței rezenelor insolubile. După alți autori fenomenul se datorează umidității. Pentru îmbunătățirea calității soluției de verni se propune tratarea soluției de verni cu alcool în vederea precipitării rezenelor. Filmul de damar este considerat unul dintre cele mai bune pentru pictura în ulei.

Mărirea semnificativă a rezistenței la îmbătrânire a verniurilor de damar în toluen, s-a obținut prin adăugarea de antioxidanți (0,75% Irganox 565)[3]. De semnalat faptul că dizolvarea damarului în terebentină a dus la rezultate mult mai slabe, folosind același antioxidant.

Mastic (mastix)

Este o rășină produsă de arborele *Pistacia lentiscus* (fam. Aracardiaceae), ce crește pe insulele din arhipelagul grecesc. Cel mai renumit este cel provenit din insula Chios.

Se prezintă sub forma unor granule ca lacrima, de culoare galben - deschis, transparente, fragile și cu miros aromatic. Se dizolvă în alcool, eter, uleiuri eterice, esență de terebentină. Prin îmbătrânire devine galben-portocaliu. Peliculele la început elastice, devin apoi casante și fisurează. Nu rezistă la umezeală. Pentru îmbunătățirea elasticității se adaugă ulei sicativ, elemi. Rezistența la lumină este inferioară damarului.

Din punct de vedere chimic conține acizi triterpenici, tri-, tetra- și penta-cicilici și cca. 2% ulei volatil[4]. Indicele de aciditate 50. Punct de topire 95 °C. Prin masticare devine plastic.

Sandarac

Este rășina produsă de două specii de Cupressacae (*Tetraclinis articulata*) ce crește în nordul Africii, în Spania și de *Callitris quadrivalvis*, ce crește în Australia. Se prezintă sub forma unor picături alungite, solide, galben-deschise, prăfoase la suprafață, ce

---

[2] Gettens, R, Staut, G., op. cit., p. 17. Acest defect se datorează prezenței rezenelor insolubile. Se dau, de asemenea, indicații pentru evitarea apariției acestui defect al damarului. În acest scop damarul este dizolvat într-o soluție de acetat de etil și fracțiunea de petrol care distilă la 80 - 180 °C (1 : 2). După dizolvare se tratează cu alcool denaturat, când are loc precipitarea cerii responsabile de producerea fenomenului.

[3] Raymond, H. L, *Descresing the Yellowing Rate of Dammar Varnish Using Antioxidants*, în „Studies in Conservation", 24 (1979), p. 14 - 22. Antioxidantul Irganox 565, din punct de vedere chimic este 2,4-bis (N-octylthio)-6-(4-hydroxy-3,-di-tert-butyl-anilo)-1,3,5-triazine.

[4] Evans, W. C., *Trease and Evans' Farmacognosy*, W.B. Sanders Company Ltd. London 1996, p. 290.

devin roșcate prin sfărâmare. Nu are tendința de a deveni plastic ca masticul, prin mestecare. Este solubil în alcool, iar în esență de terebentină este parțial solubil la rece și solubil la cald comportându-se ca rășinile tari. Pelicula de verni se înroșește cu timpul, devine rigidă, se fisurează. Tendința de a deveni sfărâmicioasă, poate fi ameliorată prin adăugarea de elemi sau terebentină venețiană.

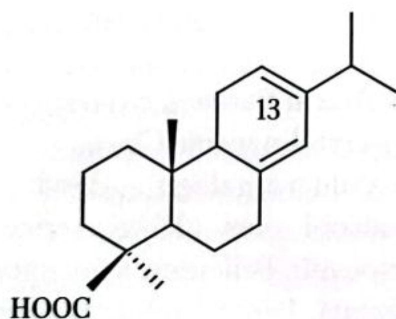
Din punct de vedere chimic conține acid sandaracopimaric, acid sandaracinic, acid sandaracinolic, sandaracorezenă și 0,26 - 1,3% ulei volatil[5]. Se topește la 135 - 145 °C, greutatea specifică fiind de 1,078 - 1,088.

S-a folosit în Evul Mediu ca ingredient pentru verniuri.

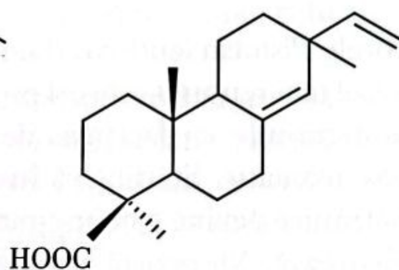
Termenul de sandarac a fost folosit de Vitruviu pentru o varietate de pigment roșu de plumb[6].

Colofoniu (sacâz)

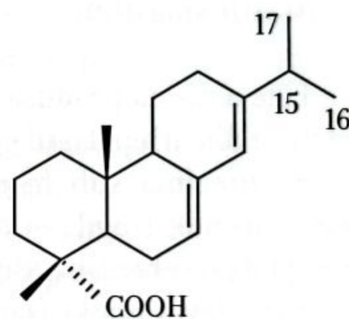
Este rășina ce se obține la distilarea cu vapori de apă a oleo - rezinei secretată de diverse specii de pin.(*Pinus alba, Pinus nigra, Pinus maritima*) cunoscută sub numele de terebentină (terebentina communis). Deoarece colofoniul se obține de la mai multe specii de pin și prin procedee diferite în comerț există mai multe sortimente. Colofoniul franțuzesc se obține din *Pinus maritima*.



acid levopimaric



acid dextropimaric



acid abietic

Se prezintă ca o substanță sticloasă, amorfă, fragilă, colorată în galben până la brun. Se topește la 100 - 130 °C și este foarte solubilă în alcool, acetonă, benzen, esență de terebentină etc. Indicele de aciditate este cuprins între 150 - 180 și corespunde unui conținut de cca. 89 - 95% acid abietic (acid diterpenic). Mai conține rezene și 0,5% ulei volatil.

Acidul abietic se formează prin izomerizarea acizilor inițiali din rășină, dextro- și levopimaric, în timpul distilării cu vapori de apă.

Este solubil în soluții alcaline formând săpunuri (rezinați). Săpunul de sodiu se folosește la încleierea hârtiei. Rezinații de plumb, mangan și cobalt se folosesc ca sicativi.

Pelicula de colofoniu, inițial transparentă și lucioasă, se transformă treptat în pulbere. Alterează pigmenții ce nu rezistă la medii acide (ultramarinul, pigmenți artificiali de cupru etc - v. cap 9.1.2). Nu rezistă la umezeală, albindu-se destul de repede.

---

5 Evans, W. C., op. cit., p. 291.

6 Vitruviu, op. cit., p. 323.

Colofoniu esterificat cu glicerină este mai rezistent la acțiunea umidității decât cel neesterificat. Datorită slabelor sale calități, nu se folosește ca verni. Servește la fabricarea lacurilor tehnice.

Șelac (gomme laque)

Șelacul este rășina ce se formează pe unele plante exotice ce cresc în India, Ceylon, Vietnam, Cambodgia, Malayezia, fiind un exudat natural al unei insecte femele (*Cocus lacca*, *Tachardia lacca*). Inițial se formează o excreție ceroasă, gumoasă, care conține cca. 75% rășină, acizi grași hidroxilați (acid aleuritic, 9,10,16-trihidroxipalmitic) și acizi sesquiterpenici, ceară (6%) și 6% un colorant galben antrachinonic (lac dye). Produsul brut se purifică cu soluții alcaline pentru eliminarea colorantului. Rășina se amestecă cu puțină rășină de pin pentru micșorarea punctului de topire. Se comercializează în mai multe calități, sub forma unor plăci subțiri, galbene sau galben-brun, casante, cu următoarele caracteristici tehnice[7]: punct de topire 75 - 85 °C, greutate specifică 1,15 - 1,2, indice de aciditate 60 - 70, indice de iod 13 - 17, indice de saponificare 225 - 230, conținut în ceară 4,5%.

Șelacul este solubil în alcool metilic, etilic, iso-propilic, butilic, acid acetic, acid formic, în soluții alcaline diluate, în soluții de borax, etc. Se solubilizează foarte repede în piridină. Este insolubil în hidrocarburi aromatice și esență de terebentină. Rezistența la umiditate a lacurilor de șelac este scăzută, dar mai mare decât a masticului și damarului. Prin îmbătrânire lacurile se colorează în galben, devin mai greu solubile. Nu se folosesc pentru vernisarea tablourilor, din cauza alcoolului care afectează linoxina.

Șelacul albit, obținut în trecut prin tratarea cu soluții alcaline de hipoclorit, era mai fragil decât șelacul obișnuit și conținea impurități din procesul de albire chimică, ce influențau negativ calitatea. Se păstra sub apă. Actualmente se practică decolorarea cu cărbune activ, calitatea produsului obținut fiind egală cu a șelacului nealbit.

Soluțiile alcoolice de șelac se folosesc în pictură pentru fixarea desenelor în cărbune (dar se îngălbenește în timp) și pentru izolarea grundurilor de cretă prea adsorbante.

9.1.3.2. Rășini ce se dizolvă printr-o prealabilă tratare termică

Chihlimbar (ambră, succinit, kauri)

Este o rășină fosilă provenită de la o specie de conifere (*Pinus succinifera*) ce trăiau în perioada terțiară pe țărmurile Mării Baltice, în Madagascar, Birmania.

Se prezintă sub forma unor bucăți galbene până la brun roșcat, transparente sau semitransparente, care se topesc la 300 - 375 °C. Are cel mai ridicat indice de refracție dintre toate rășinile naturale (1,546). Greutatea specifică este 1,065 - 1,070. Arde ușor și produce o flacără luminoasă.

---

[7] Extras din *Angelo Shellacs and Refined Schellac Wax, Technical brochures on shellac*, W.F. Rhodes et Co. Ltd., London 1947, p. 6.

Din punct de vedere chimic, chihlimbarul este constituit din esteri ai acidului succinic. Nu este solubil în totalitate în nici un solvent. Parțial se dizolvă în alcool, acetonă, benzen, eter, cloroform. Prin topire prealabilă, când are loc o descompunere parțială, chihlimbarul poate fi solubilizat în uleiuri sicative, esență de terebentină, la cald.

Soluțiile de verni se usucă lent, sunt închise la culoare. Lacurile obținute sunt tari, lucioase și foarte rezistente la agenții atmosferici.

Copal

Copalul este denumirea generică pentru o serie de rășini naturale de dată recentă sau fosile, produse de arbori tropicali din diferite regiuni din America de sud, Africa, Noua Zeelandă, Asia de sud-est și se deosebesc prin origine și proprietăți. Poartă de obicei denumirea locului de proveniență (de Manila, de India, de Zanzibar etc) și se clasifică după soliditate (copaluri tari și moi), după solubilitate (copaluri ușor solubile și greu solubile), după temperatura de topire, etc.

Se prezintă ca niște bulgări de mărimi diferite, amorfi, cu suprafața rugoasă, colorați în galben ca și chihlibarul. Din punct de vedere chimic, sunt rășini acide, conținând acizii: abietic, agatic, sandaracopimaric, communic polimerizat. Indicele de aciditate variază de la 109 - 114 la copalul de Siera-Leone, la 122 la cel de Congo și la 128 la cel de Manila.

Copalurile moi de Manila, de India, Kauri, se aseamănă ca duritate cu rășinile alcoolice (damar, mastic, colofoniu). Se solubilizează parțial în alcool și esență de terebentină. Se folosesc ca verniuri ieftine. Dizolvarea totală a unora din sorturile de rășină se face doar după un prealabil tratament termic.

Copalurile tari, cu temperaturi de topire ridicate (de Zanzibar, de Madagascar), au o solubilitate scăzută. Se dizolvă numai după un prealabil tratament termic (încălzite la temperaturi de aproximativ 320 °C) când rășinile suferă o decarboxilare și pierd cca. 20% din greutate, devin mai puțin acide și mai colorate[8], solubile în ulei și terebentină.

Actualmente o serie de firme produc verniuri care conțin și rășini copal.

9.1.3.3. Oleorezine, oleo-gummi-rezine, balsamuri

Oleorezinele și oleo-gummi-rezinele sunt de obicei exudate fiziologice sau patologice, ele reprezentând amestecuri de rezine, uleiuri volatile și gume. Proporția lor în amestec variază în funcție de specia producătoare și de condițiile pedoclimatice[9].

Terebentina comună

Este oleorezina secretată de unele specii de Pinus, cele mai cunoscute fiind *Pinus silvestris, Pinus maritima.* Oleo-rezina exudă spontan, sau se obține prin incizarea canalelor secretorii din tulpină. Speciile de conifere de la noi nu

8 L Masschelein - *Kleiner, Liants, Vernis, Adhésifs*, op. cit., p. 85.
9 Istudor, V., op. cit., p. 243.

suportă rezinajul[10] și de aceea se extrage cu solvenți din resturile de la exploatările forestiere sau prin purificarea exudatului natural (denumit gemă), recoltat de pe scoarța arborilor.

Este un lichid vâscos, galben deschis, care prin păstrare se separă în două straturi, unul superior, transparent, galben deschis și altul inferior, tulbure, granulos, ce se fluidifică prin încălzire.

Terebentina obținută este greu solubilă în apă, solubilă în alcool, eter, cloroform, acid acetic glacial, parțial solubilă în eter de petrol. Este inflamabilă și sicativă (prin pierderea uleiului volatil).

Conține 60 - 80% acizi rezinici (α și ß-pimaric, dextrosapinic), rezene, 15 - 30% ulei volatil, 6 - 10% apă. Prin distilare la presiune redusă sau prin antrenare cu vapori de apă, se obține *uleiul volatil de terebentină*. Reziduul distilării terebentinei diverselor specii de Pinus, este rășina *colofoniu*.

Terebentina de Veneția

Este o oleo-rezină obținută din trunchiul lariței *(Larix decidua)* ce crește pe versanții de sud ai Alpilor (Tirol). Este un lichid incolor, transparent, vâscos, cu miros plăcut de rășină. Conține 20 - 22% ulei volatil, 55 - 65% rezine. Uleiul volatil conține α-pinen (majoritar), ß-pinen, limonen, α-terpineol, borneol, acetat de bornil. Rezina conține 75 - 90% acizi rezinici (laricinolic, larinolic).

Prin evaporarea unui strat subțire de terebentină de Veneția, se obține o peliculă moale, transparentă, lucioasă, elastică, dar care cu timpul își pierde elasticitatea, se opacizează, se alterează.

Este solubilă în alcool și hidrocarburi aromatice și în numeroși alți solvenți. Sicativitatea este redusă. S-a folosit la dizolvarea rășinilor greu solubile (copal, sandarac). Adăugată în cantități mici culorilor de ulei le mărește luciul și parțial transparența.

Cu amidonul formează o emulsie folosită uneori ca adeziv la dublarea pânzei tablourilor. Se adaugă în tempere cu ou, caseină sau ceară. S-a folosit mult în pictura din epoca Renașterii, adăugată în verniuri și uleiuri sicative.

Terebentina de Strasburg

Este oleo rezina extrasă din coniferele *Abies excelsa* (din munții Vosgi) și *Abies pectinata* (din munții Alpi). Este un lichid limpede, transparent, incolor, cu vâscozitate redusă. Conține acizi rezinici (57%), terpene (28%), rezine (13%)[11]. Nu este stabilă. Se alterează ușor.

Balsamul de copaiva

Este oleorezina obținută din arborele *Copaifera landsdorfi* ce crește în America de Sud, Africa, India. Se prezintă ca un lichid galben-brun, vâscos, cu miros

---

[10] Rezinajul este operația de efectuare a unor incizii în tulpina arborelui pînă în zona lemnoasă, în urma căreia se produce o exudație abundentă.

[11] Slanschi, B., op. cit., cap. Balsamuri.

caracteristic. Conține sesquiterpene, diterpene, hidrocarburi și cantități mari de ulei eteric 40 - 85%. Prin îmbătrânire se colorează intens în brun și din toate rășinile este cea mai puțin stabilă la acțiunea umidității. Înmoaie peliculele uscate de verni sau ulei, din care cauză s-a folosit în secolul trecut în restaurare, la curățirea tablourilor, la prepararea verniurilor și se adăuga în culorile de ulei. Astăzi nu se mai folosește nici în pictură nici în restaurare.

Elemi

Sub acest nume se înțelege un mare număr de oleo-gum-rezine obținute din arbori din familia *Burseraceae*. Elemi cea mai cunoscută - sortul de Manila, provine de la specia *Canarium comune* ce crește în Filipine. Elemi de Manila este o rășină moale, semicristalină, galbenă, uneori vâscoasă, alteori tare. Conține până la 30% ulei eteric, are un indice de aciditate scăzut (18 - 25), ca și indicele de saponificare (25 - 50). Se solubilizează ușor în alcool, eter, cloroform, hidrocarburi aromatice. Se folosește pentru îmbunătățirea elasticității unor tempere, și pentru modificarea consistenței unor verniuri.

9.2. Uleiuri volatile

Uleiurile volatile sunt produși de excreție a unor specii vegetale cu aspect de lichide uleioase, volatile, cu miros plăcut, aromat, insolubile în apă, solubile în alcool absolut, eter, aci acetic, grăsimi. Reprezintă amestecuri de diferiți constituenți chimici cu structură terpenică sau aromatică. Sunt antrenabile cu vapori de apă. În prezența aerului și a luminii suferă un proces de oxidare și se transformă într-un lichid galben, nevolatil. Impropriu se mai numesc esențe. Dintre uleiurile volatile folosite în pictură menționăm esențele de terebentină, lavandă, rozmarin.

Esența de lavandă

Esența de lavandă se extrage din planta *Lavandula latifolia (L. spica)*, cunoscută sub numele de „lavanda mare" și este superioară calitativ (în special mai volatilă) față de cea extrasă din „lavanda mică"*(Lavandula officinalis)*. Esența de lavandă se prezintă ca un lichid plăcut mirositor ce conține 6 - 9% esteri (acetat e linalil), 20 - 35% linalol, 1,8-cineol, camfor, etc.

În prezența aerului pierde din componentele mai volatile, se îngroașă mărindu-și vâscozitatea. Este mai puțin volatilă față de esența de terebentină. Se folosește la prepararea unor verniuri.

Esența de rozmarin

Se extrage din planta *Rosmarinus officinalis* ce crește prin Spania și nordul Africii. Este un lichid plăcut mirositor ce conține 1 - 2% ulei volatil alcătuit din 0,8 - 6% esteri (acetat de bornil), 8 - 20% alcooli (1,8 cineol, borneol, camfor, acetat de bornil, hidrocarburi monoterpenice). S-a folosit pentru prepararea verniurilor.

Esenţa de terebentină

Pentru a putea fi întrebuinţat în pictură, uleiul de terebentină este supus unui proces de purificare prin tratarea celui brut cu hidroxid de calciu (pentru îndepărtarea urmelor de fenoli, crezoli, răşini acide, etc) şi distilare fracţionată[12]. Se reţine fracţiunea ce distilă în intervalul 152 - 162 °C, în care predomină α-pinen. Produsul obţinut este cunoscut sub numele de *esenţă de terebentină.*

Esenţa de terebentină este un lichid limpede, incolor sau uşor gălbui, mai uşor decât apa d_{20}^{20} = 0,855 - 0,868. Conţine 75 - 95% α-pinen, camfen.



α-pinen

În aer, sub acţiunea luminii se oxidează cu uşurinţă formând compuşi macromoleculari vâscoşi, nevolatili (se rezinifică). O esenţă de terebentină de calitate se evaporă în totalitate şi nu trebuie să lase pete pe o hârtie de filtru.

Este solubilă în alcool absolut, hidrocarburi aromatice, eter, acid acetic glacial, etc.

[12] Goina, T. şi colaboratorii, *Farmacognozie*, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti 1967, p. 266 - 267; Istudor, Viorica, op. cit., p. 52.

Capitolul 10

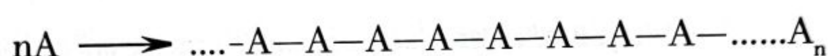
Polimeri sintetici

10.1. Definiție. Structură chimică generală

Prin unirea succesivă a mai multor grupe de atomi numite *meri*, se obțin niște molecule mari – macromolecule – numite *polimeri*. Notând merul cu *A*, numărul de meri ce se unesc cu n și polimerul rezultat cu $[A]_n$, se poate scrie:

$$nA = [A]_n$$
(*n* reprezentând gradul de polimerizare)

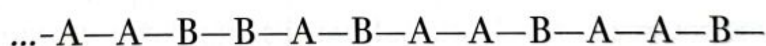
Schematic acesta se reprezintă astfel:



Dacă merii ce se polimerizează sunt identici, atunci masa moleculară a polimerului, mP, este egală cu masa moleculară a merului, [mA], înmulțită cu numărul de meri:

$$mP = n\,[mA]$$

Compoziția procentuală în elemente a polimerului este egală cu cea a merului. Dacă merii ce se polimerizează sunt diferiți (de exemplu amestecuri de două tipuri de meri, A și B), prin polimerizare va rezulta un polimer mixt sau *copolimer*, format din merii respectivi, în anumite proporții stabilite inițial. O reprezentare schematică, aleasă întâmplător poate fi:



Copolimerii au însușiri noi, deosebite de ale fiecărui polimer în parte sau de ale amestecurilor lor.

10.2. Clasificarea compușilor macromoleculari

În funcție de tipul merului ce se polimerizează, de structura lui, compușii macromoleculari rezultați au diferite forme (structuri): *liniară*, *ramificată și spațială*.

Polimerii liniari sunt polimeri formați din catene lungi de macromolecule, așa cum se întâlnește la celuloză, cazeină, acetat de polivinil, etc.

Polimerii ramificați sunt formați din lanțuri lungi ce conțin ramificații laterale, așa cum se întâlnește la amilopectină, o componentă a amidonului și la unii polimeri sintetici.

Polimerii spațiali conțin lanțuri lungi de macromolecule formate prin reacții de policondensare, legate între ele prin legături chimice transversale, scurte, formând o rețea tridimensională. Se mai numesc și *polimeri reticulați*. Aceștia nu se solubilizează, nu se topesc. Un exemplu îl constituie chihlimbarul, peliculele foarte vechi de ulei și o serie de rășini sintetice. Diamantul $[C]_n$ și cuarțul $[SiO_2]_n$ sunt două exemple de polimeri spațiali anorganici. Noțiunea de moleculă la polimerii spațiali este nedeterminată.

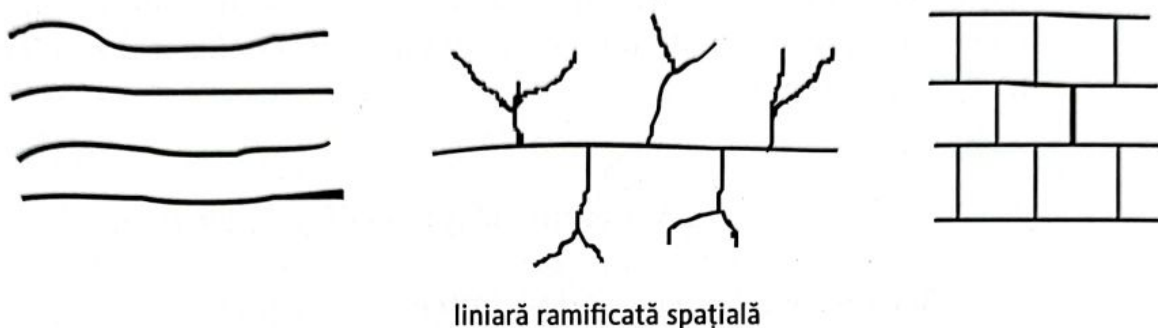


Fig. 28 Reprezentarea schematică a structurii polimerilor

Macromolecule tridimensionale se produc și în procesul de îmbătrânire a polimerilor sub influența luminii și a oxigenului din aer, când acestea devin rigide, casante, cu solubilitate mai mică și se îngălbenesc. Se produce în acest caz o *reticulare*, prin punți de oxigen între macromolecule.

Reacțiile de reticulare sunt foarte importante în alegerea materialelor pentru obținerea de verniuri reversibile.

Între macromoleculele polimerilor liniari și ramificați există forțe de legătură intermoleculare slabe, din care cauză ele pot fi solubilizate sau topite.

După proprietățile lor tehnice, cum este comportarea la deformare, polimerii se împart în *elastomeri și plastomeri. Elastomerii* prezintă elasticitate ridicată (deformare reversibilă), cum este cauciucul sintetic. *Plastomerii* suferă deformări permanente, de exemplu prin încălzire. O altă categorie de macromolecule numite *elastoplastice*, posedă proprietăți intermediare, cum este clorura de polivinil, acetatul de polivinil, poliacrilații, etc.

După comportarea la încălzire, polimerii se împart în *termoplastici* și *termorigizi*.

Cei *termoplastici* sunt aceia care, la încălzire, devin plastici și pot fi turnați în forme, iar la răcire se întăresc. În această categorie intră substanțele ce conțin macromolecule filiforme (polistirenul, polietilena, clorura de polivinil, etc). Între macromoleculele acestora există legături slabe care cedează la încălzire.

Polimerii *termorigizi* sau *termoreactivi* sunt constituiți din polimeri spațiali sau reticulați, cu structură tridimensională. Sunt cunoscute sub denumirea de *rășini sintetice*. Încălzirea accelerează procesul de polimerizare și de aceea se numesc și termoreactive. În această categorie intră rășinile epoxidice, poliesterice, bachelita. Asemenea materiale nu se topesc la încălzire, ci se descompun.

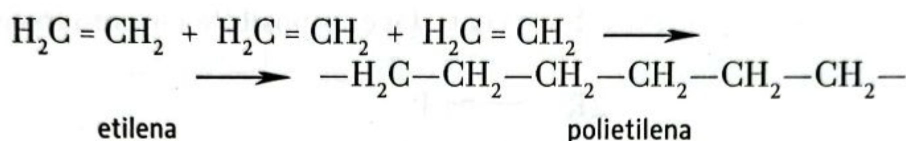
După structura catenei, polimerii se clasifică în *carbocatenari* (din lanțuri de atomi de carbon) cum sunt polistirenul, polietilena și *heterocatenari* (din lanțuri de atomi diferiți), cum sunt celuloza, poliamidele, poliesterii, etc.

După structură, substanțele organice care conțin macromolecule se clasifică în:

- *monomerice* (de exemplu colofoniu)
- *macromoleculare* care se împart în macromolecule *de polimerizare* (vinilice, acrilice) și macromolecule de *policondensare* (poliamide, poliesteri).

10.3. Macromolecule de polimerizare

Aceste macromolecule provin prin unirea mai multor molecule de monomeri a unor substanțe nesaturate (olefine). Dublele legături se desfac. De exemplu polimerizarea etilenei:

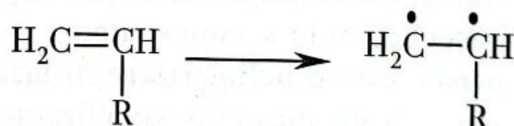


Monomerii vinilici (clorură, acetat), acrilici, etilena și mulți alți monomeri, polimerizează după această schemă. Macromoleculele polimerului au aceeași compoziție elementară cu a monomerului. Reacția de polimerizare etenică se produce printr-o *reacție înlănțuită*, respectiv *prin lanțuri de radicali sau prin lanțuri de ioni.*

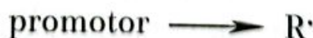
Polimerizarea prin *lanțuri de radicali* pe care o vom discuta în cele ce urmează, decurge prin trei procese elementare.

1. O reacție elementară de inițiere

Acesta este reacția prin care perechea de electroni π care formează dubla legătură, se desface pentru a forma un radical liber bogat în energie, care inițiază lanțul de reacție:



Reacțiile de inițiere se produc termic, fotochimic sau cu peroxizi organici (promotori)[1]:

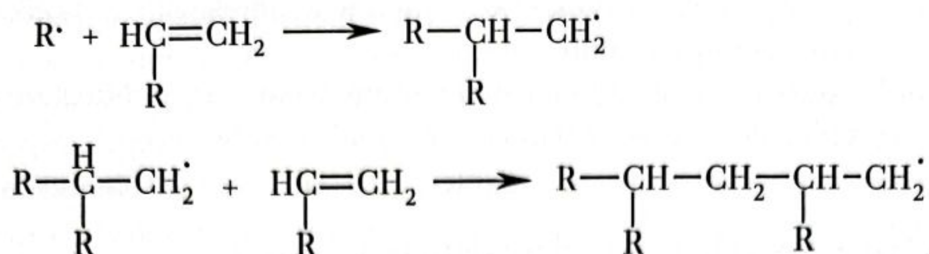


2. Etapa de propagare

Lanțul odată inițiat, urmează a doua etapă, aceea de propagare, de creștere a lanțului de reacție prin ciocnirea radicalului nou format cu molecule de monomer, din care rezultă noi radicali din ce în ce mai mari:

---

[1]Unul din cei mai folosiți peroxizi organici, este peroxidul de benzoil, care se descompune în radicali liberi: $C_6H_5CO\text{-}O\text{-}O\text{-}COC_6H_5 \longrightarrow 2C_6H_5CO\cdot$



3. Faza de întrerupere a lanțului de reacție

Ultima fază a reacției de polimerizare este cea *de întrerupere a lanțului de reacție*, prin care dispare starea de radical. Aceasta se produce prin ciocnirea a doi radicali sau prin ciocnirea radicalului cu un inhibitor, care face imposibilă continuarea reacției de polimerizare[2]:



Macromolecula poate pierde starea de radical mai devreme sau mai târziu, rezultând macromolecule mai mari sau mai mici, adică cu grade de polimerizare diferite. Gradul de polimerizare care se dă pentru un polimer reprezintă un *grad de polimerizare mediu*, respectiv o *greutate moleculară medie*. În urma acestui tip de polimerizare numită *în lanț*, se obțin macromolecule filiforme. Industrial se folosesc mai multe procedee de polimerizare în lanț (prin lanțuri de radicali).

Polimerizarea în bloc, conduce la obținerea de blocuri sau plăci de polimer. De exemplu pentru polimerizarea metacrilatului de metil necesar obținerii sticlei plexi, pentru obținerea granulelor de polistiren sau de paraloid, se amestecă monomerul cu un promotor.

Polimerizarea în emulsie este un procedeu foarte mult folosit pentru fabricarea adezivilor și a latexurilor sintetice. Constă în emulsionarea monomerului în apă cu un emulgator și un promotor. Emulsiile au un aspect lăptos. Emulsiile acrilice de *Primal* și cele vinilice („aracet") sunt bine cunoscute.

Polimerizarea în suspensie este o polimerizare în fază apoasă a monomerului, fără adăugarea de emulgator, ci de substanțe stabilizante și de promotori solubili în monomeri. Particulele de polimer obținute sunt mai mari ca cele obținute prin polimerizarea în emulsie.

Polimerizarea în soluție este un procedeu care se practică rar, doar în cazuri speciale.

10.4. Macromolecule de policondensare

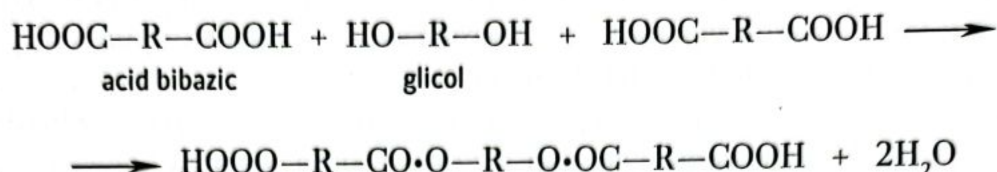
Polimerii obținuți prin policondensare iau naștere printr-o succesiune de reacții de condensare intermoleculare, însoțite de eliminarea de molecule simple: apă,

---

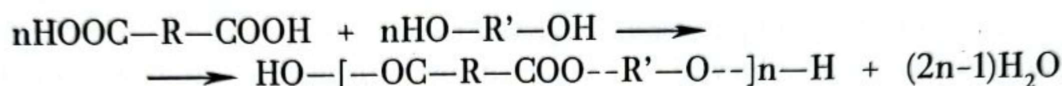
[2] Inhibitorii se introduc curent în monomeri pentru conservarea acestora prin împiedicarea polimerizării lor sub influența luminii, care inițiază fotochimic lanțul de reacție. Pentru polimerizarea ulterioară, inhibitorii se îndepărtează prin distilare. Când inhibitorii sunt „consumați" prin conservarea îndelungată a monomerului, acesta se polimerizează în vasul de depozitare și nu mai poate fi folosit.

amoniac, alcool, acid clorhidric, etc. Ea este caracteristică pentru substanţele ce conţin cel puţin două grupe funcţionale.

Astfel, reacţia dintre un glicol şi un acid bibazic pentru obţinerea unui poliester poate fi formulată astfel:



Formularea reacţiei generale este:



Prin policondensarea compuşilor bifuncţionali rezultă polimeri liniari. Prin policondensarea substanţelor cu mai multe funcţii decât două, se formează polimeri cu structură ramificată şi spaţială.

10.5. Proprietăţi ale polimerilor

Compuşii macromoleculari se remarcă printr-o mare rezistenţă mecanică, prin formarea de filme rezistente, elastice, proprietăţi absente la molecule mici. O caracteristică a macromoleculelor filiforme este orientarea acestora: când sunt supuse unei forţe de întindere, se reaşează într-o formă ordonată, ca într-un cristal. Pe zonele orientate se stabilesc numeroase legături transversale, intermoleculare, slabe, care măresc rezistenţa mecanică a polimerului. Rezistenţa mecanică a polimerului creşte cu gradul de polimerizare. Zonele neorientate, necristaline, rămân amorfe (v. Partea I, cap. 1.6.1.2.).

Prin dizolvarea polimerilor în solvenţi, se observă mai întâi o umflare (gonflare, îmbibiţie), când solventul pătrunde în polimer de care se fixează prin forţe intermoleculare, solvatându-l şi depărtând macromoleculele între ele până ce acestea se pot mişca libere în soluţie, se dizolvă. Viteza de solubilizare scade cu creşterea gradului de polimerizare. Soluţiile de polimer sunt vâscoase. Vâscozitatea creşte cu concentraţia soluţiei în polimer şi cu masa moleculară a polimerului. La polimeri nu se poate vorbi de coeficient de solubilitate, nu există o concentraţie de saturaţie, se trece fără discontinuitate de la soluţii diluate la soluţii concentrate, prin simpla evaporare a solventului. Solubilitatea polimerilor se face în solvenţi cu structură chimică asemănătoare (de exemplu polistirenul se dizolvă în benzen) şi scade cu creşterea gradului de polimerizare.

Soluţiile de polimeri datorită dimensiunii macromoleculelor lor, au proprietăţi coloidale. Particula coloidă este însăşi macromolecula. Sunt aşa numiţii coloizi moleculari.

Macromoleculele cu structură tridimensională se caracterizează prin rezistenţă la dizolvare, rezistenţă termică şi mecanică şi nu prezintă un punct net de topire, asemănându-se sticlei, care trece treptat, pe un interval mare de temperatură, de la starea solidă la cea lichidă. Limita inferioară a acestui domeniu de temperaturi se

numește *temperatura de tranziție a sticlei* sau temperatură de tranziție de gradul II, și se notează cu *Tg*. Sub această temperatură polimerul este dur, casant; deasupra acestei temperaturi este moale, se dizolvă mai ușor. Paraloidul de exemplu, are Tg = 40. Dacă Tg este superioară temperaturii ambiente, polimerul va fi tare, dacă este sub această temperatură, va fi vâscos, moale și va reține praful cu ușurință. Empiric, acest lucru se constată prin faptul că polimerul se aglomerează sau va curge lent din recipientul de păstrare și în nici un caz nu poate fi folosită pentru vernisări[3].

Pot fi folosite la prepararea verniurilor polimerii care dau pelicule optic corespunzătoare. Mai devreme sau mai târziu, tind să se îngălbenească și să se solubilizeze mai greu, iar solubilitatea lor să scadă în timp.

Alegerea unui polimer pentru scopuri de conservare, trebuie să se facă numai după o prealabilă testare. O rășină care a dat rezultate bune în anumite cazuri, nu reprezintă o garanție absolută pentru a fi utilizată în alte situații.

Dizolvate în solvenți adecvați, soluțiile unor polimeri se folosesc pentru consolidarea materialelor poroase. Natura polimerului, a solventului și tehnologia de impregnare (stabilite în urma unor teste prealabile) sunt foarte importante pentru reușita operației.

Folosirea soluțiilor de substanțe macromoleculare cerute de procesul de restaurare a picturilor murale întâmpină o rezistență din ce în ce mai mare din partea specialiștilor. Motivul îl constituie compatibilitatea fizico – chimică scăzută a acestora cu suportul (din cauza compozițiilor chimice complet diferite). Suprafețele tratate cu asemenea soluții sunt izolate de schimbările de microclimat ale mediului înconjurător și devin puțin permeabile la soluțiile apoase ce pot fi utilizate în restaurările ulterioare. Pentru rezolvarea problemelor se optează la folosirea substanțelor minerale compatibile cu suportul și cu afinități puternice față de acesta. În multe cazuri folosirea soluțiilor de substanțe macromoleculare nu ridică probleme, ca de exemplu la protejarea suprafețelor (vernisarea lor), dacă îndeplinesc condițiile minime necesare, dintre care cea mai importantă este *reversibilitatea*. Nu același lucru se poate spune însă despre folosirea lor la consolidarea structurilor poroase, cum sunt picturile murale. Aici consolidantul pătrunde în suport și nu mai poate fi îndepărtat în totalitate. Proprietățile cele mai importante cerute polimerilor utilizați în acest caz sunt *durabilitatea* materialului utilizat (a polimerului) și *compatibilitatea* acestuia cu suportul, proprietăți oferite de substanțele minerale.

10.6. Polimeri folosiți în pictură și în restaurarea picturilor

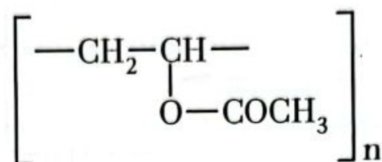
10.6.1. Acetat de polivinil

Se obține prin polimerizarea acetatului de vinil. Sortimentul cel mai folosit este cel polimerizat în emulsie (aracet E). Se prezintă sub forma unei lichid cu vâscozități variate după sortiment (între 2.000 și 60.000 cp), de culoare albă și concentrații

[3] *Synthetic Materials used in the Conservation of Cultural Property*, Roma, International Center for the Study of the Preservation and the Restauration of Cultural Property, Works and Publication, V, 1963, cap. 2, Thermoplastics Varnishes.

diferite, în funcție de sortiment (produsele românești sunt notate cu E urmat de o cifră ce reprezintă procentul de acetat de polivinil dispersat în apă). Se fabrică și sortimente plastifiate (notate EP).

Are o greutatea specifică 1,1-1,2. Dispersiile sunt slab acide, pH-ul cuprins între 4 și 6. La pH mai mic de 3 dispersia coagulează, la fel și la încălzirea peste 70 °C. Filmele uscate sunt sensibile la apă, se umflă dar nu se dizolvă. Filmele din dispersii de aracet sunt mai greu solubile în solvenți obișnuiți. Solubilitatea se micșorează în timp.

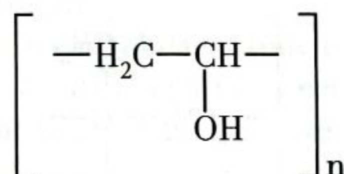


Acetatul de polivinil

În restaurare se folosește ca adeziv și uneori ca adaus în mortarele de injectare sau de chituire.

10.6.2. Alcool polivinilic

Se obține prin hidroliza acidă sau alcalină a acetatului de polivinil. Alcoolul polivinilic (APV) este un praf alb până la slab gălbui, foarte higroscopic. Peliculele de APV sunt incolore și transparente. Proprietatea cea mai importantă este solubilitatea în apă și insolubilitatea în solvenți organici. Solubilitatea depinde de masa moleculară, gradul de hidroliză (definit adesea ca indice de ester), de temperatura apei și de concentrație.



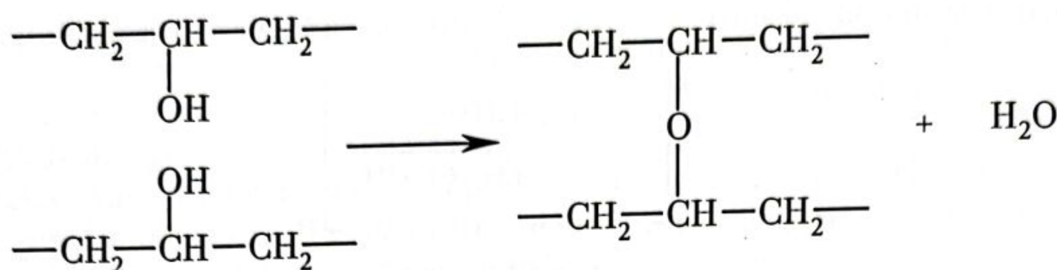
Alcool polivinilic

Soluțiile se obțin prin introducerea polimerului în apă rece, sub agitare și încălzire, până la dizolvarea completă[4]. Tipurile de Aracet APV cu indice de ester ridicat sunt mai solubile în apă rece decât caldă, solubilizarea lor făcându-se în apă la temperatura de 30 - 40 °C. Adăugarea de alcool metilic sau etilic în apă, grăbește solubilizarea totală a polimerului. Se obțin soluții coloidale reversibile. Peliculele obținute prin evaporarea solventului sunt rezistente la lumină, permit trecerea razelor UV până la 2500 A, dar rețin razele IR. Are indicele de refracție 1,50 - 1,53.

[4] După De Witte, E. (*Polyvinil Alcohol. Some Theoretical and Practical Informations for Restorers*, în Bulletin du l'Institut Royal du Patrimoine Artistique, Bruxelles, 16, 1976 - 1977, p. 123) produsele cu grad de hidroliză mai mare decât 92%, se dizolvă în apă la 90 °C, cele cu grad de hidroliză cuprins între 86 și 92, în apă de 60 °C, iar cele cu grad de hidroliză cuprins între 70 și 80% se dizolvă mai bine în apă rece, decât în apă caldă. Adăugarea de alcool 3 - 5% grăbește dizolvarea.

La îmbătrânire, o reacție posibilă (accelerată la cald) este de condensare prin eliminarea de apă dintre două molecule de polimer (cu participarea grupelor OH). Ca urmare se micșorează solubilitatea. O altă reacție posibilă, este aceea dintre grupele OH ale polimerului și ale celulozei (hârtie, textile), cu fixarea ireversibilă de substrat.

Reacția de condensare între două molecule de alcool este următoarea[5]:



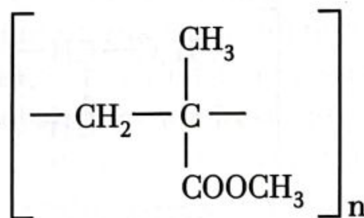
alcool polivinilic

De aceea, nu se recomandă folosirea soluțiilor de alcool polivinilic pentru restaurarea hârtiei și a textilelor importante (obiecte de patrimoniu). Se folosește ca adeziv pentru suprafețe poroase și hidrofile (hârtie, textile, lemn), emulgator și coloid de protecție. Poate fi folosit în siguranță pentru aplicații temporare.

Produse comerciale: Aracet APV, Gelvatol, Polyviol, Mowiol, Alcotex.

10.6.3. Polimetacrilatul de metil

Se obține prin polimerizarea metacrilatului de metil. Polimerizarea în „bloc" conduce la obținerea plexiglasului, o sticlă organică, transparentă, rezistentă.



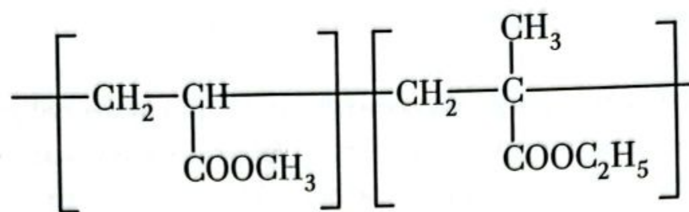
Polimetacrilatul de metil

Polimerii obținuți în emulsie se folosesc în industria textilă, a pielăriei. Mai importanți pentru utilizarea în pictură, sunt copolimerii săi. Cei mai cunoscuți sunt paraloidul și primalul.

10.6.4. Paraloid B 72 (Acriloid B 72)

Este un copolimer metil-acrilat: metacrilat de etil 30:70, care se caracterizează printr-o bună stabilitate chimică și la lumină.

[5] După De Witte, E., loc. cit., p. 125.



metilacrilat metilacrilat de etil

Se solubilizează în toluen, xilen, acetonă, metil-etil-cetonă, acetat de metil, acetat de etil, tetraclorură de carbon, etc și formează pelicule lucioase. Vâscozitatea soluțiilor, proprietate ce influențează puterea de pătrundere în substrat este în funcție de solventul folosit pentru dizolvare. Astfel, soluțiile în acetonă au o vâscozitate mai mică decât cele în toluen (200 cp față de 590 cp, la 25 °C și concentrație 40%). Temperatura de tranziție Tg este 40 °C, densitatea 1,15 g/cm^3 la 25 C, indicele de refracție 1,481. Considerat un bun material pentru vernisarea picturilor care nu sunt sensibile la toluen[6] este cel mai folosit polimer în restaurare și la consolidarea picturilor murale și de șevalet.

Se remarcă prin slaba tendință de reticulare și formare a structurilor tridimensionale, puțin solubile.

10.6.5. Primal AC-33

Este o emulsie acrilică, de culoare alb-lăptoasă, cu o compoziție asemănătoare cu a paraloidului B72. Se caracterizează prin inerție chimică (rezistă la acizi, baze, oxidanți), aderență, flexibilitate, rezistență la lumină (insensibil la radiațiile ultra violete), rezistență la îngheț-dezgheț, stabilitate mecanică. Emulsia în concentrație de 46 ± 1%, (substanță uscată) are pH = 9 - 9,5.

Se folosește ca fixativ și pentru consolidarea tencuielilor desprinse. Emulsiile se diluează cu apă în proporții de 5 - 50%. Pentru injectări se amestecă cu pulberi de cărămidă, carbonat de calciu, nisip fin. Peliculele sunt lucioase și au tendința de a se îngălbeni.

Culorile acrilice care se fabrică cu această emulsie conțin și agenți de emulsionare, materiale de umplutură, pigmenți organici și minerali, agenți de îngroșare și alți aditivi. Ele se remarcă prin rezistență deosebită la factorii specificați mai sus.

10.6.6. Primal E 330

Este tot o dispersie acrilică recomandat ca aditiv pentru tencuieli în scopul îmbunătățirii unor caracteristici fizico-chimice și mecanice ale acestora[7]. Se prezintă sub forma unui lichid alb-lăptos, alcalin (pH 9,5 - 10), solubil în apă. Prin diluare cu alcool se mărește puterea de pătrundere în intonaco, proprietate folosită de unii restauratori la fixarea straturilor de culoare în pictura murală.

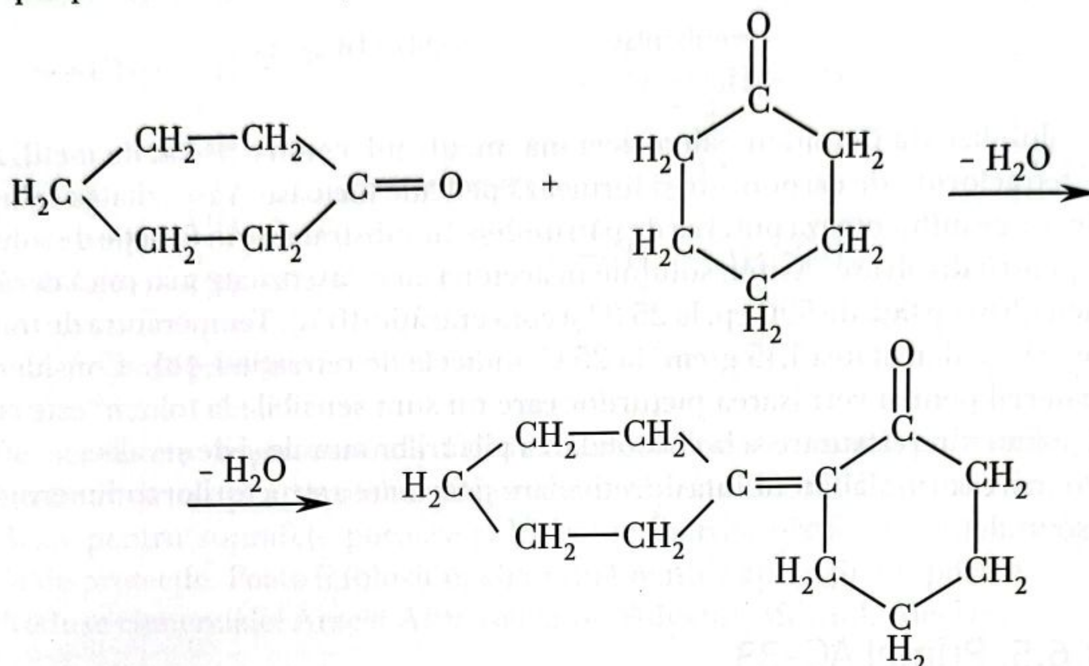
---

[6] De Witte, E., *Resins in Conservation*, Indroduction on the Proceding of the Symposion, Edinburg, 1982 p. 1.1 - 1.5.

[7] Conform prospectului, pentru un mortar obținut din trei părți material inert și o parte var, se recomandă adăugarea a 5 - 10% Primal AC 330 S.

10.6.7. Rășini cetonice

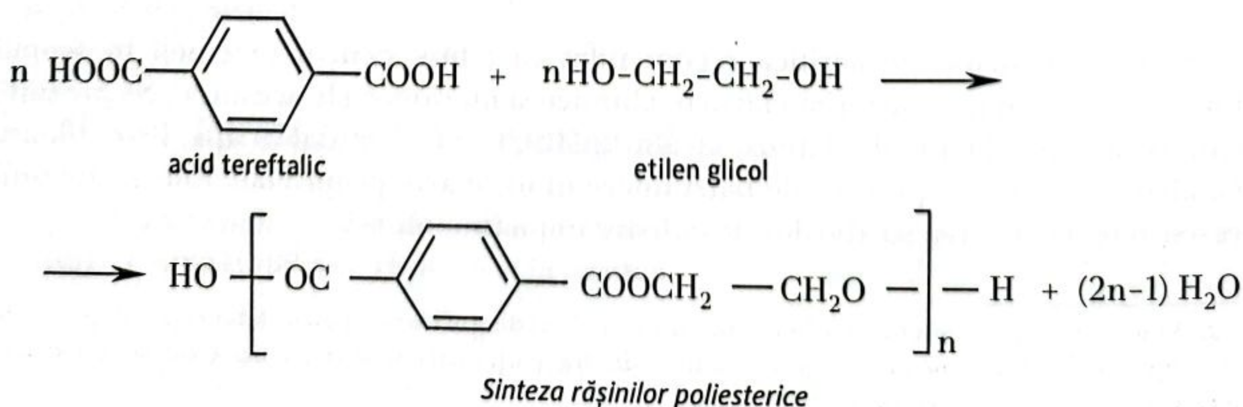
Pentru obținerea unor verniuri considerate superioare celor din rășini naturale, se comercializează actualmente sortimente preparate din rășini cetonice, cum este de exemplu produsul AW2, obținut prin policondensarea ciclohexanonei:



Rășinile obținute sunt solubile în solvenți alifatici, aromatici (toluen, xilen), esteri, etc. Peliculele sunt lucioase, transparente. În timp devin mai puțin solubile și tind să se îngălbenească. Prin polimerizarea și policondensarea acetonei cu aldehida formică, se obțin rășini care datorită solubilizării în alcool, nu sunt recomandate pentru vernisarea picturilor în ulei.

10.6.8. Rășini poliesterice

Sunt rășini obținute prin policondensarea alcoolilor polivalenți (glicoli, glicerină) cu acizi dicarboxilici, anhidride ale acestora sau cu oxiacizi. Dacă ambii componenți sunt bifuncționali (glicoli și acizi bibazici), poliesterul are o structură liniară. Spre exemplu din acid tereftalic și etilen glicol se obține un polimer liniar, cunoscut sub numele de Terilen folosit ca fibră sintetică:



Sinteza rășinilor poliesterice

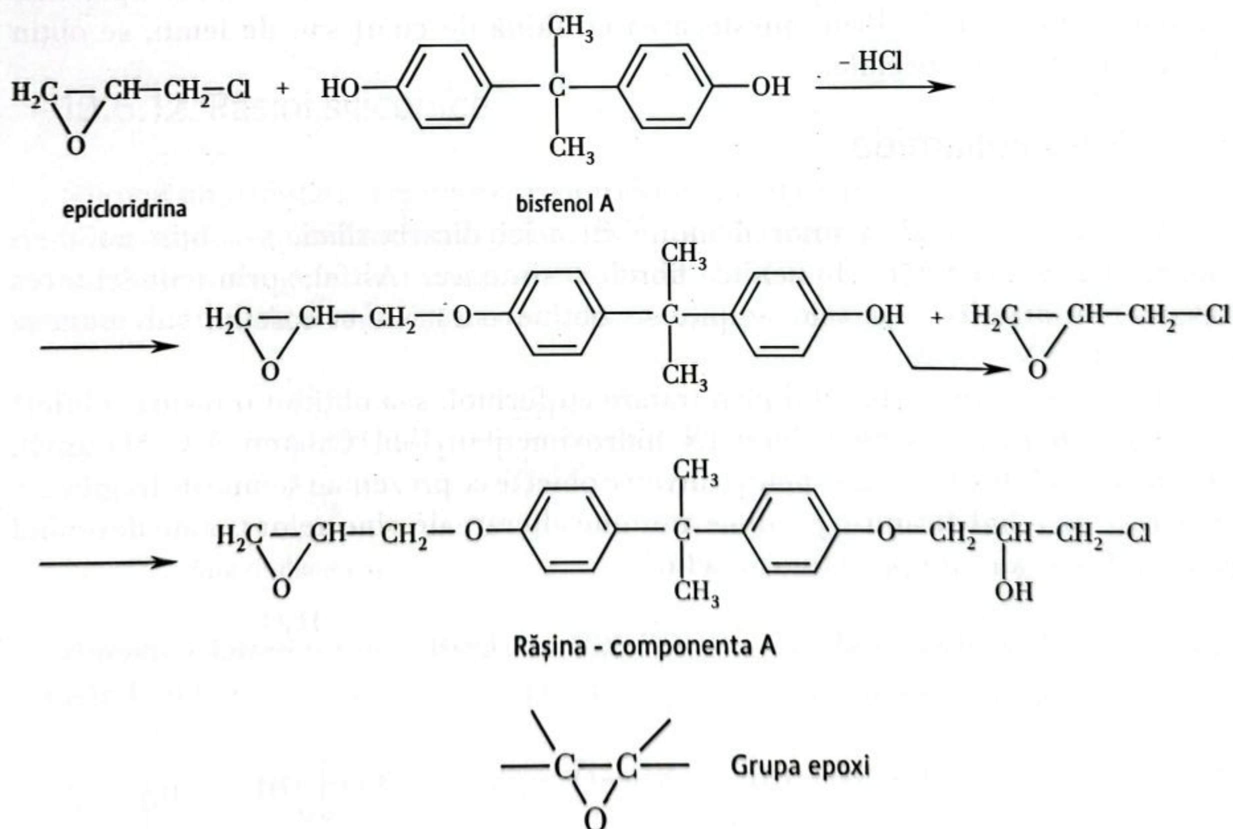
În cazul folosirii compuşilor polifuncţionali, se obţin polimeri cu structură spaţială.

Polimerii obţinuţi din ambele componente saturate, sunt cunoscuţi sub denumirea de *răşini alchidice* (alchidali). Cele mai cunoscute sunt răşinile provenite din glicerină şi acid ftalic sau anhidridă ftalică (răşini glicero-ftalice, gliptali). Aceşti polimeri lineari mai conţin funcţii alcoolice care pot fi esterificate la cald cu un exces de anhidridă ftalică. Se obţin polimeri duri şi puţin solubili. Pentru a putea fi folosite aceste răşini sunt modificate, prin introducerea în timpul procesului de condensare a colofoniului sau a uleiurilor sicative. Răşinile astfel obţinute se usucă repede (prin oxidarea şi polimerizarea uleiului), sunt suple, lucioase, rezistente la lumină şi la umiditate. Se folosesc la fabricarea lacurilor şi vopselelor rezistente.

Când polimerizarea are loc între glicoli şi acizi ori anhidride nesaturate (de exemplu acid şi anhidridă maleică) rezultă poliesteri nesaturaţi. Aceştia în soluţia unor solvenţi nesaturaţi (de exemplu stiren), în prezenţa unui catalizator (peroxid de metiletilcetonă) şi a unui accelerator (naftenat de cobalt) formează structuri reticulate, tridimensionale, solide, transparente[8].

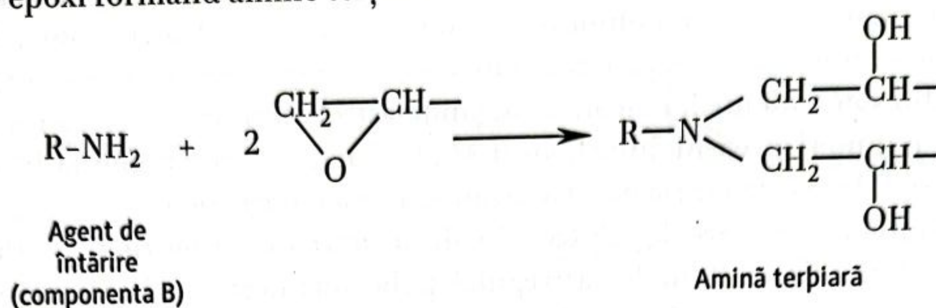
10.6.9. Răşini epoxidice

Aceste răşini se obţin prin policondensarea epiclorhidrinei cu un bis-fenol-(difenilolpropanul). Răşina obţinută (componenta A) este formată din macromolecule lineare, este termoplastică şi solubilă în numeroşi solvenţi: esteri, cetone, amestecuri de hidrocarburi şi alcooli, etc.

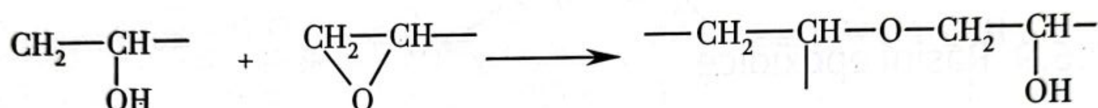


[8] Variante ale acestor tipuri de răşini poliesterice, ca de altfel şi a celor epoxidice, se folosesc în scopuri analitice, la executarea secţiunilor transversale în picturi.

Prin tratarea cu agenți de întărire di- sau poli- funcționali, capabili să reacționeze cu grupările epoxi (componenta B), rășina se întărește. Aminele primare (în special etilen diamina) se utilizează cel mai mult va agent de întărire. Reacția de întărire se produce la temperatura obișnuită. Grupările $-NH_2$ ale aminei reacționează cu grupările epoxi formând amine terțiare:



Grupele hidroxilice ale aminei terțiare formate reacționează în continuare cu grupările epoxi:



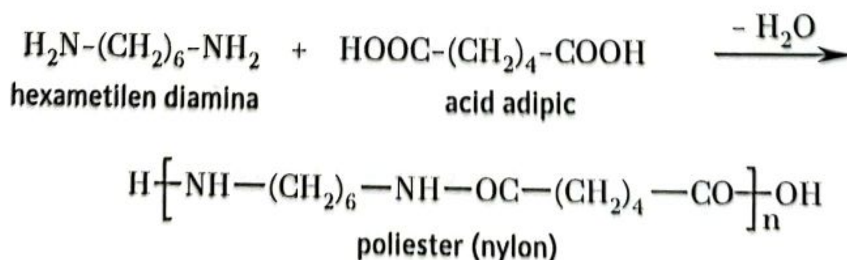
În final rezultă o macromoleculă rigidă, insolubilă și infuzibilă.

Rășinile epoxidice se folosesc ca adeziv cu calități mecanice superioare pentru asamblarea diferitor structuri din lemn sau metal de exemplu, pentru realizarea unor noi suporturi pentru picturile murale extrase. Se livrează în două componente (rășina și întăritorul). Prin amestecarea cu făină de cuarț sau de lemn, se obțin chituri cu utilizări speciale.

10.6.10. Poliamide

Prin policondensarea unor diamine cu acizi dicarboxilici, se obțin polimeri liniari, cu aplicații în domeniul fibrelor sintetice. Astfel, prin condensarea hexametilendiaminei cu acid adipic, se obține o rășină cunoscută sub numele comercial de Nylon 66.

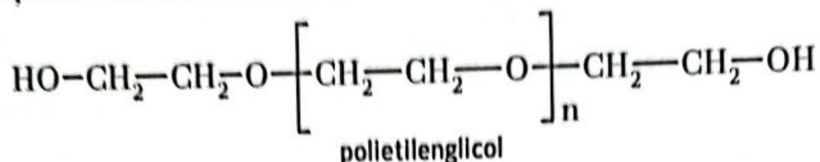
Prin modificarea nylonului prin tratare cu formol, s-a obținut o rășină solubilă în alcool, numită *Nylon solubil* (N-hidroximetil-nylon, Calaton CA, Maranyl). Produsul s-a folosit ca fixativ pentru diverse obiecte ce prezentau semne de fragilitate. Deoarece prin îmbătrânire, produce anumite alterări ale obiectelor tratate devenind și insolubil, s-a renunțat la folosirea lui[9].



[9]Sease, Ecatherine, *The Case Against Using Soluble Nylon in Conservation Works*, Studies in Conservation, 26 (1981), 102 - 110

10.6.11. Polietilenglicoli

Prin polimerizarea etilenglicolului se obţin o serie de produse de consistenţe diferite, în funcţie de masa moleculară, denumite polietilenglicoli.



Polietilenglicoli cu mase moleculare mici (200 - 600) sunt lichizi, cu mase moleculare de 1000 – 1500 sunt păstoşi, iar peste 2000 sunt solizi. Solubilitatea lor în apă pentru cei cu mase moleculare mici este completă, după care scade odată cu creşterea masei moleculare. Punctele de topire variază de la 20 - 25 °C pentru tipul 600, la 43 - 46 °C pentru tipul 1500, 53 - 56 °C pentru tipul 4000 şi 60 - 63 °C pentru tipul 6000.

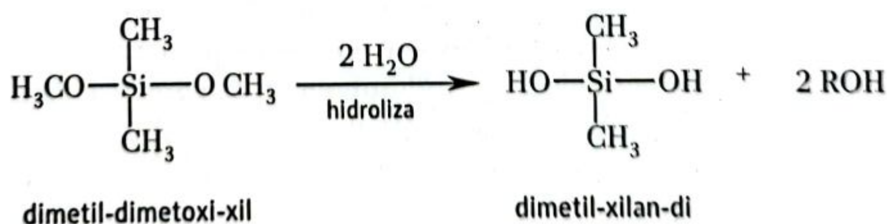
Polietilenglicolii sunt substanţe higroscopice. Soluţiile apoase având un pH cuprins între 4,9 şi 7,2, datorită solubilităţii în apă se folosesc la conservarea unor obiecte fragile din lemn, scoase din apă (bărci, nave), la tratarea unor obiecte din piele ce şi-au pierdut flexibilitatea. De asemenea se folosesc ca plastifianţi (înlocuitor de glicerină). Termenii superiori se folosesc ca ceruri sintetice. Produsele cu masă moleculară 1500 şi 4000 au proprietăţi particulare de plastifiere şi se folosesc în adezivi pe bază de caseină şi dextrină), iar cele cu masă moleculară 4000 - 6000 ca lianţi pentru prepararea unor culori emulsionate.

Denumiri comerciale: Carbowax, PEG, Poliwax.

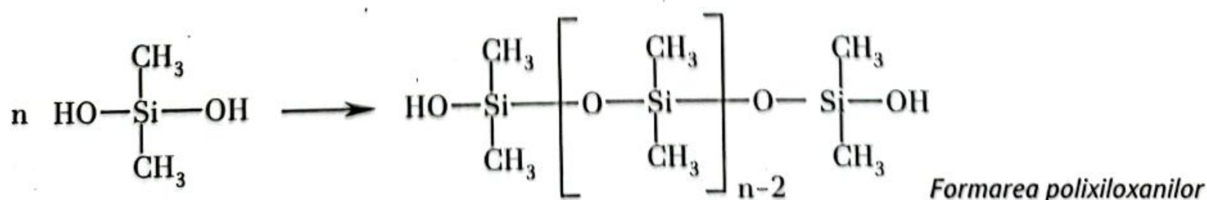
10.6.12. Răşini siliconice

Siliconii sunt substanţe organice ce conţin elementul siliciu în locul atomului de carbon.

Compusul asemănător metanului, SiH_4, se numeşte *silan*. Prin substituirea atomilor de hidrogen, de exemplu, cu grupe metil şi metoxil, se obţine dimetil-dimetoxisilanul. Acesta hidrolizează în prezenţa apei. Se obţine *dimetil-silandiolul*:



Dimetil-silandiolul pierde cu uşurinţă apa şi se policondensează în continuare, formând un lanţ macromolecular heteroatomic, un *polisiloxan*:

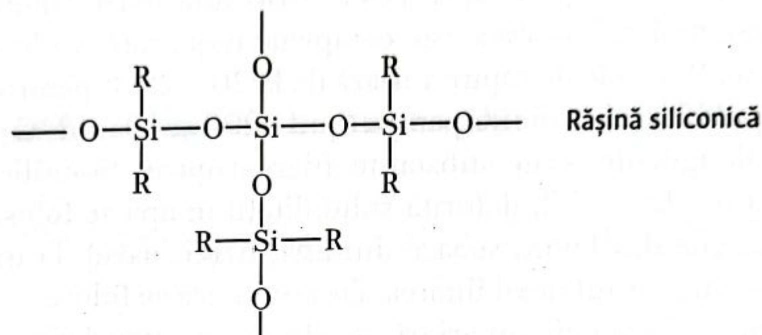


Formarea polixiloxanilor

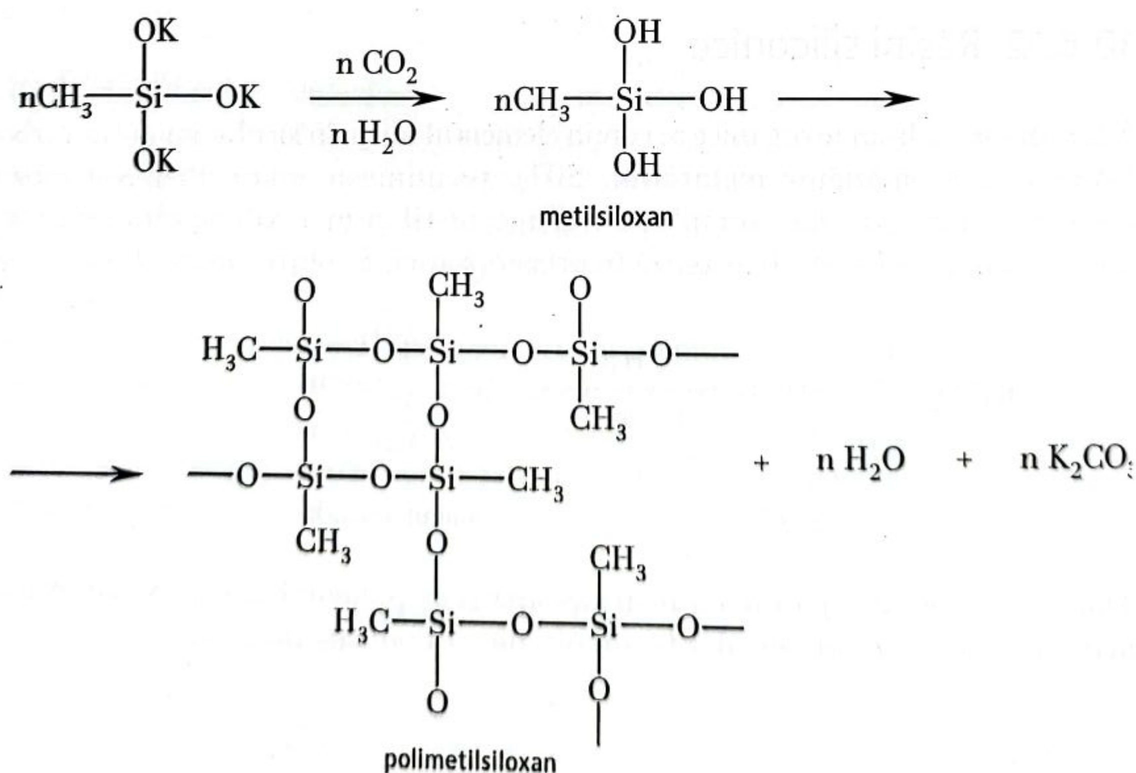
În funcție de lungimea macromoleculei se obțin produse cu mase moleculare diferite. Produsele cu mase moleculare mici sunt excelente uleiuri de uns cu rezistență termică. Cele cu mase moleculare mai mari sunt unsori consistente și ceruri.

Prin folosirea unor agenți de reticulare cum sunt trimetoxisilanii, prin policondensare se obțin macromolecule cu caracter tridimensional (siliconi) pentru prepararea de lacuri, rășini și cauciuc siliconic.

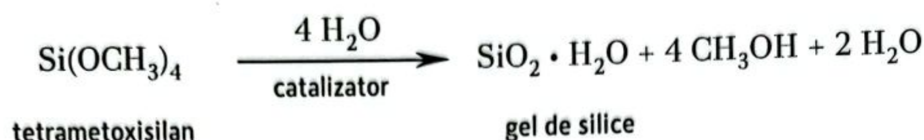
Siliconii sunt produse foarte rezistente la agenți chimici, termici și atmosferici. Rășinile siliconice nu sunt reversibile. Unele produse siliconice se folosesc în construcții ca materiale hidrofuge și hidroizoalante. În pictură și în restaurarea picturilor nu satisfac exigențele cerute.



Pentru hidrofugare se folosesc și soluții de siliconat de potasiu. Acestea, în contact cu umezeala și cu dioxidul de carbon din mediul tratat, se polimerizează într-o rășină, polimetilsiloxanul. Rășina, cu masă moleculară mare, formată în interiorul materialului tratat are o structură ramificată. Ea împiedică ascensiunea apei capilare constituind un foarte bun izolant hidrofug.



Siliconii folosiți pentru consolidare prin impregnare sunt tetrametoxisilani. Prin hidroliză formează geluri de silice. Se folosesc la consolidarea pietrei.



$$Si(OCH_3)_4 \xrightarrow[\text{catalizator}]{4\,H_2O} SiO_2 \cdot H_2O + 4\,CH_3OH + 2\,H_2O$$

tetrametoxisilan — gel de silice

10.6.13. Rășini schimbătoare de ioni

Schimbătorii de ioni sunt substanțe care se comportă ca electroliți: ca acizi (când pun în libertate cationi H^+) sau ca baze (când pun în libertate anioni OH^-). Ei sunt formați din macromolecule. Acestea conțin grupe active cu ioni mobili, care pot fi cu ușurință schimbați cu ioni cu aceiași sarcină, din soluțiile de electroliți.

Schimbătorii care conțin ioni H^+, se numesc *cationiți* (sau schimbători cationici) și se reprezintă schematic RH. Cei care conțin ioni OH- se numesc *anioniți* (sau schimbători anionici) și se reprezintă ROH.

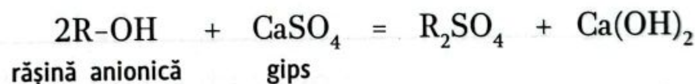
Toți schimbătorii de ioni sunt insolubili în apă și în solvenți organici.

Schimbătorii de ioni pot fi substanțe de natură anorganică, naturali sau sintetici, sau de natură organică, de asemenea naturali sau de sinteză[10].

Schimbătorii folosiți în restaurarea picturilor murale în frescă, în mod special pentru eliminarea ionului sulfat (SO_4^{2-}), fac parte din categoria schimbătorilor organici de sinteză și sunt cunoscuți sub denumirea de *rășini schimbătoare de ioni,* mai exact *rășini schimbătoare de anioni.*

Aceste rășini au un caracter bazic.

Ionii sulfat provin în pictura murală, în cea mai mare parte din gips ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$). În acest caz schimbătorii anionici lucrează astfel:



$$\underset{\text{rășină anionică}}{2R\text{-}OH} + \underset{\text{gips}}{CaSO_4} = R_2SO_4 + Ca(OH)_2$$

În urma acestui schimb, ionii SO_4^{2-} sunt reținuți în rășină, iar ionii de calciu trec în hidroxid de calciu.

Rășina cunoscută sub numele de „*Akeogel*" s-a folosit pentru desulfatări cu prilejul restaurării picturilor murale de la biserica mânăstirii Probota.

Akeogelul se prezintă sub forma unei pulberi alb-gălbui sau galbene, insolubile în apă. Se conservă în recipiente bine închise, ferit de lumină și căldură, în locuri bine aerisite. Deoarece poate produce schimburi ionice periculoase prin inhalare, se evită manipularea lui, ca de altfel și a altor schimbători de ioni, fără protecție adecvată. Datorită alcalinității produse, este incompatibil cu pigmenți pe bază de cupru.

O altă rășină schimbătoare de anioni comercializată sub numele de *Amberlit* (de exemplu IR 6744 OH) conține grupe funcționale – amine terțiare și cuaternare – pe o matrice formată dintr-un copolimer stiren-divinilbenzen (70%) și un copolimer acrilic (30%). Capacitatea de schimb este de minimum 0,9 echivalenți/litru.

O rășină schimbătoare de cationi pe bază de acid polistirensulfonic ($C_8H_8SO_3H$), comercializată sub numele de SK 50, conține 95% polimer. Nu este solubilă în apă și are un pH cuprins între 0,5 – 1. Deoarece este iritantă pentru mucoase și ochi, se evită contactul acesteia cu pielea și ochii.

---

[10] Ionescu, D. T., *Schimbători de ioni*, Editura Tehnică, București, 1961.

Capitolul 11

Ceruri

11.1. Definiție. Compoziție chimică. Clasificare

Prin ceruri naturale se înțeleg amestecurile de esteri ai acizilor monocarboxilici superiori cu alcooli monohidroxilici primari superiori ambii cu catenă normală și număr par de atomi de carbon.

După proveniența lor, cerurile naturale se clasifică în:

- ceruri de origine animală, produse de insecte (ceara de albine);
- ceruri de origine vegetală (ceara carnauba, ceara japoneză);
- ceruri minerale (ceara montană, ozocherita, cerezina).

Produsele naturale de origine vegetală și animală sunt amestecuri de mai mulți esteri cu cantități variabile de acizi liberi, alcooli liberi și parafine. Cerurile minerale sunt cerurile plantelor primitive fosilizate, din care s-au format cărbunii (ceara montană fosilă), bitumurile sau petrolul. Se obțin prin extracție.

11.2. Produse

11.2.1. Ceara de albine

Este un produs de secreție a glandelor cerifere ale albinei (Apis mellifica), dispuse pe cele patru segmente abdominale și depusă sub formă de solzi sau de lame foliacee. Albina le adună cu picioarele posterioare și le transformă prin masticare în filamente plastice din care construiește faguri. Prin topirea fagurilor se obține ceara galbenă[1].

Ceara de albine este un amestec de esteri ai acizilor și alcoolilor cu 24 - 34 atomi de carbon, aceiași alcooli și acizi liberi, precum și parafine C_{25} - C_{31}.

Se prezintă sub formă de plăci sau masă galbenă, cu miros slab, caracteristic și aproape fără gust. Este insolubilă în apă și alcool, solubilă în hidrocarburi aromatice, esență de terebentină, cloroform, uleiuri grase, în alcool absolut la cald.

Punctul de topire 62 - 65 °C, greutatea specifică 0,950 - 0,965, indice de aciditate 16 - 21, indice de saponificare 88 - 97, indice de iod 8 - 11. Este chimic stabilă, rezistă la acizi, la alcali, la umiditate. Ceara nu suferă

---

[1] Istudor, V., *Farmacognozie, Fitochimie, Fitoterapie*, vol. 1, Editura Medicală, București, 1998, p. 368

modificări optice, nu își schimbă culoarea. Frecată între degete, ceara se înmoaie, devine plastică, lipicioasă și se întinde ușor într-un fir, spre deosebire de ceara cu adaos de parafină. La rece, ceara își pierde elasticitatea.

În mediu alcalin, ceara se emulsionează. Emulsiile de ceară se folosesc la prepararea unor culori tempera stabile, elastice. Cu damarul formează un verni semilucios, rezistent.

Un produs cunoscut în antichitate sub numele de *ceară punică*, era obținută după Pliniu[2], din ceară de albine fiartă în apă de mare cu salpetru, apoi era supusă unui proces de albire la razele soarelui și ale lunii. Se obținea o ceară albă ce avea diverse întrebuințări printre care și aceea de strat de protecție pentru pereți.

Una din tehnicile mai vechi de pictură, *encaustica*, consta în pictarea cu pigmenți amestecați în ceară, procedeu originar din Egiptul antic și folosit în pictura pe lemn. Analizele chimice efectuate cu prilejul restaurării unor portrete descoperite la Fayum au fost relevante pentru execuția picturilor în această tehnică[3].

După analizele efectuate de Selim Augusti, se pare că ceara a fost folosită în pictura romană de la Pompei și Herculanum, atât pentru obținerea unei preparații specifice aplicate pe tencuieli, cât și în amestec cu pigmenți pentru obținerea unui strat de culoare care în final permitea lustruirea[4].

Ceara de albine în amestec cu colofoniu pentru ridicarea punctului de topire, se folosește și la impregnarea lemnului atacat de insecte xilofage sau în alte lucrări.

Culorile de ulei în amestec cu ceară se usucă mai lent, dau o suprafață mai moale. Verniurile cu ceară (în cantitate mică) sunt mate, rezistente. Aplicată în strat foarte subțire pe verniuri, le protejează împotriva umidității atmosferice. Punctele de topire și înmuiere coborâte, măresc probabilitatea reținerii prafului atmosferic, fapt ce dezavantajează ceara de albine în favoarea altor ceruri cu puncte de topire și înmuiere superioare.

Ceara albă se obține prin decolorarea la soare a cerii expusă în strat subțire și udată cu apă, operație ce se repetă până la decolorare. Ceara se mai decolorează și prin oxidare cu agenți chimici, dioxid de sulf, apa de clor, apa oxigenată, etc.

11.2.2. Ceara de Carnauba

Această ceară se extrage din mugurii foliari terminali ai palmierului *Copernicia cerifera* care crește în Brazilia, prin agitare într-un tambur cilindric.

Din punct de vedere chimic conține esteri (predomină cerotatul de miricil, $C_{25}H_{51}COOC_{30}H_{61}$), puțini alcooli liberi, hidrocarburi și alți componenți.

Are o culoare galben-cenușie, este fragilă, tare, nelipicioasă. Punct de topire 83 - 86 °C, greutate specifică 0,990 - 0,999, indice de aciditate 0,4 - 7,0, indice de

[2] Mora, P., Mora, Laura, Philippot, P., op. cit., p. 345, reproduc cap. XXI din *Istoria Naturală* a lui Pliniu, privind prepararea cerii punice.

[3] Gettens, R, Staut, G, op. cit. p. 80; Brian Ramer, *The Tehnology, Examination and Conservation of the Fayum Portraits in the Petric Museum*, în *Studies in Conservation*, 24 (1979), 1-13. În România, biserica mânăstirii Durău, a fost lucrată de Tonița în encaustica (informație ce mi-a fost dată de pictorul Varahil Moraru din Piatra Neamț, fost elev a lui Tonița, care a luat parte la lucrările de la Durău).

[4] Mora P., Mora, L., Philippot, P., op. cit., p. 114.

saponificare 75 - 95, indice de iod 7 - 14. Se adaugă în alte ceruri utilizate ca strat de protecție a picturilor pentru ridicarea punctului de topire. Este solubilă în eter și în alcool absolut la cald. Intră în compoziția materialelor de polizat (lustruire).

11.2.3. Ceara japoneză

Ceara japoneză se extrage din fructele unor copaci din specia *Rhus vernicifera*, ce cresc în Japonia, China.

Din punct de vedere chimic conține palmitină, acid palmitic liber, mici cantități de acid japonic ($C_{22}H_{42}O_2$) și alți acizi. Din punct de vedere fizic se aseamănă cu ceara de albine, dar compoziția chimică este diferită. Punctul de topire variază între 48 - 55 °C, indicele de iod este cca. 6.

Are o culoare galbenă sau brun-deschisă, este tare, fragilă și se solubilizează în benzen, eter de petrol, în alcool absolut la cald, dar precipită la răcire. Servește la fabricarea pastelor de șlefuit și la fabricarea cernelurilor tipografice.

11.2.4. Ceara montană

Este o ceară fosilă. Se extrage din cărbuni (lignit) cu solvenți. Se exploatează în Germania, SUA. Conține esteri ai acidului montanic ($C_{27}H_{55}COOH$), acid montanic liber, hidrocarburi superioare. Ceara brută are o culoare brună-neagră. După purificare se deschide la culoare. Punctul de topire este cca. 80 °C. Se dizolvă în solvenți aromatici, metil-etil-cetonă, dioxan. Se folosește la obținerea pastelor de șlefuit.

11.2.5. Ozocherita

Este o ceară fosilă ce se găsește în depozitele bituminoase din apropierea zăcămintelor de petrol situate în estul Europei.

Compoziția ei este total diferită de a cerurilor, fiind un amestec de hidrocarburi superioare saturate și nesaturate, hidrocarburi lichide și compuși oxigenați neidentificați.

Ozocherita are o culoare galbenă până la brun –verzuie, rezistă la acizi și la alcalii și este solubilă în hidrocarburi aromatice și clorurate. Nu se dizolvă în alcool. Prin îmbătrânire devine mai dură. Prin rafinarea ozocheritei se obține cerezina.

11.2.6. Cerezina

Cerezina se mai obține și din depunerile de pe conductele unde circulă petrol brut. Se compune din hidrocarburi saturate, normale, superioare cu 35 - 52 atomi de carbon. Cristalizează greu, are o culoare slab gălbuie și este puțin solubilă. Punct de topire 65 - 80 °C. Prin încălzire se volatilizează total. Cerezina se adaugă uneori în colofoniu pentru a-i da aspect de ceară de albine.

11.2.7. Parafina

Este o ceară minerală obținută din păcuri parafinoase prin distilare la presiune normală, purificarea și cristalizarea fracțiunilor respective. Produsul obținut conține diferite proporții de hidrocarburi parafinice normale C_{20}-C_{28} cu puncte de topire ce variază între 35 - 75 °C. Produsele comerciale sunt sortate în funcție de punctele de topire. Parafina comercializată la noi, este sortimentul cu punct de topire 52 °C, are o culoare albă, transparentă, cu structură cristalină. Rezistă la agenți chimici acizi sau alcalini fiind slab atacată de agenții mai energici. Este solubilă în uleiuri minerale, hidrocarburi aromatice, insolubilă în alcool. În alcool fierbinte se dizolvă puțin.

Tot în petrol se găsește și o ceară moale în compoziția căreia intră substanțe cu structură naftenică, caracterizate prin puncte de topire mai scăzute decât ale parafinelor normale, cu același număr de atomi de carbon. Această ceară amestecată cu ulei, formează *vaselina*.

11.2.8. Ceara microcristalină

Este o ceară minerală obținută prin procedee particulare de rafinare a unor produse petroliere. Se deosebește de parafina obișnuită prin unele constante fizice. Punctul de topire este 70 - 90 °C. Ca și parafina se caracterizează prin inerție chimică.

Capitolul 12

Solvenți și alte substanțe folosite în restaurarea picturilor

12.1. Solvenţi organici. Definiţie, consideraţii generale

Procesele de elaborare sau de restaurare a unor picturi, necesită folosirea unor substanţe lichide pentru rezolvarea diverselor probleme apărute, cum sunt eliminarea verniurilor necorespunzătoare, a repictărilor, a murdăriei, sau în scopuri preparative, pentru prepararea culorilor, a verniurilor, a soluţiilor de curăţire, a fixativilor etc. Aceste substanţe lichide au fost numite *solvenţi.*

Un solvent este, după L'AFNOR[1], un constituent lichid folosit ca atare sau în amestec, volatil în condiţii normale de uscare, nefilmogen, utilizat pentru dispersarea lianţilor, verniurilor, vopselelor etc. După o altă definiţie, un solvent este un lichid simplu sau amestec, ce permite transferarea unei substanţe solide dintr-un loc în altul, într-o formă convenabilă[2]. După atingerea scopului, solventul se îndepărtează cât mai repede şi cât mai complet.

Un solvent capabil să dizolve *singur* o substanţă este un *solvent adevărat.* Există şi *solvenţi latenţi,* adică solvenţi care adăugaţi solvenţilor adevăraţi, provoacă un sinergism, adică măresc capacitatea de dizolvare a solvenţilor.

În anumite cazuri chiar amestecul de doi nesolvenţi pot constitui un solvent adevărat pentru un polimer. De exemplu, alcool butilic secundar / toluen este un solvent pentru răşini epoxidice.

Deoarece solvenţii adevăraţi sau unii dintre cei latenţi sunt scumpi, se caută să se micşoreze cantitatea acestora prin folosirea altor solvenţi mai ieftini. Aceştia, adăugaţi unor soluţii de vopsele, de exemplu, în solvenţi adevăraţi sau latenţi, în anumite proporţii, le micşorează vâscozitatea fără a-i precipita. Aceşti solvenţi se numesc *diluanţi.*

Din categoria diluanţilor fac parte, în general, hidrocarburi alifatice şi aromatice.

Lichidele nesolvenţi pot fi clasificate deci, în solvenţi latenţi şi în diluanţi. În terminologia engleză cuvântul „thinner" desemnează lichide care servesc la reglarea vâscozităţii.

---

[1] L'AFNOR este L'Association Francaise de Normalisation.

[2] Champetier, G., Rabaté, H., Rabaté, J.L., *Chimie des Peintures, Vernis et Pigments*, Dunod, Paris, 1961, p. 188.

Puterea de dizolvare a unor solvenți pentru substanțe filmogene este cu atât mai mare, cu cât soluțiile acestor substanțe de concentrații date, pot primi cantități mai mari dintr-un nesolvent, ca de exemplu hidrocarburi, fără a se produce precipitarea lor. Raportul între volumul de nesolvent și de solvent care există în momentul începerii precipitării substanței filmogene, reprezintă *raportul de diluare.*

O metodă pentru determinarea puterii de dizolvare a unor solvenți pentru produse macromoleculare, constă în determinarea vâscozității acestora. La concentrații egale cu cât vâscozitatea soluției este mai mică, cu atât mai mult solventul respectiv este mai puternic.

Amestecurile de solvenți permit să se regleze mai bine unele proprietăți ale acestora, ca: viteza de evaporare, penetrarea, toxicitatea, inflamabilitatea, timpul de contact între solvent și substanțele care trebuie îndepărtate (în cazul proceselor de curățire). Amestecurile optime de solvenți conțin doi, maxim trei componenți. Alegerea solvenților se face în funcție de scopul urmărit, pe baza proprietăților acestora. Pentru eliminarea verniurilor, repictărilor sau a murdăriei, în vederea efectuării probelor prealabile necesare, în măsura posibilităților trebuie să se țină seama de solvenții aflați în aria de solubilitate a tipului de materiale ce trebuie îndepărtate oferită de *triunghiul de solubilitate* (v. Partea I, cap.1.12.3.2., Procesul de dizolvare și anexele 3, 4 și 5).

Dacă stratul care trebuie îndepărtat este foarte gros sau foarte vechi, solvenții trebuie să rămână mai mult timp în contact cu acesta. În acest scop solvenții sunt aplicați prin intermediul unor comprese cu substanțe absorbante, folosindu-se pasta de celuloză (tip Arbocel), argile absorbante (Sepiolit, Atapulgit) sau geluri tixotrope (CMC), în funcție de natura chimică a solventului.

O caracteristică importantă a solvenților pentru prepararea unor mediumuri, verniuri sau în alte scopuri, este volatilitatea lor. O clasificare a solvenților din acest punct de vedere, este următoarea:

- solvenți ușori, cu punct de fierbere sub 100 °C;
- solvenți medii, cu punct de fierbere sub 150 °C;
- solvenți grei, cu punct de fierbere mai mare de 150 °C.

Solvenții ușori au o viteză de evaporare mare și din această cauză provoacă o răcire marcantă în vecinătatea suprafeței. Dacă umiditatea relativă a aerului este ridicată, se pot depune pe filmul respectiv picături fine de apă care pot provoca o mătuire a suprafeței sau chiar o precipitare a elementelor filmogene, cu apariția unui voal alb.

Solvenții grei sunt utilizați în mici cantități pentru a obține efecte frumoase ale suprafeței filmului, o strălucire ridicată. Folosirea unor cantități mai mari, duce la formarea unor filme moi.

Constantele fizice ce caracterizează solvenții, sunt prezentate în Partea I a lucrării (cap. 1.9). În cele ce urmează vom descrie câteva caracteristici proprii solvenților organici, ca presiunea de vapori, viteza de evaporare, inflamabilitatea, etc.

Presiunea de vapori este presiunea pe care o au vaporii solventului în echilibru cu propriul lichid, la o anumită temperatură.

Viteza de evaporare a unui solvent este o valoare relativă, deoarece se raportează la viteza de evaporare a eterului etilic, considerată 1.

Punctul de inflamabilitate reprezintă temperatura cea mai joasă la care proba de solvent încălzită în anumite condiții, dă naștere unei cantități de vapori, care în

contact cu o flacără se aprind pentru prima oară.

Punctul de aprindere reprezintă temperatura la care vaporii se aprind și solventul emite vapori astfel încât flacăra să se mențină.

Limite de aprindere. Pentru ca gazele sau vaporii combustibili în amestec cu aerul să se aprindă, trebuie ca ele să se găsească într-o concentrație cuprinsă între o limită inferioară și o limită superioară. În afara acestor limite gazul sau vaporii nu se aprind. Limita superioară de aprindere corespunde, de obicei, dozei letale a solventului respectiv. Limitele de aprindere a unor gaze și vapori în amestec cu aerul sunt date în tabelul 6:

Limitele de aprindere ale unor gaze și vapori în amestec cu aer (% vol gaz combustibil în aer)

Tabelul 6

Substanța	**Limita de aprindere**	
	inferioară	**superioară**
amoniac	15,5	27,0
acetat de etil	2,2	14,5
acetonă	2,0	13,0
benzen	1,4	9,5
benzină	1,2	7,0
butan	1,5	8,5
1,2 dicloretan	6,2	16,0
dioxan	2,0	22,5
etilic alcool	3,5	20,0
metan	5,0	15,0
piridină	1,8	12,4
toluen	1,3	7,0

Toxicitatea solvenților. O caracteristică de mare însemnătate se referă la toxicitatea solvenților, adică de acțiunea nocivă asupra organismului uman. Acțiunea fiziologică a solvenților este în strânsă legătură cu structura chimică a acestora. Diferitele substanțe chimice acționează fie prin contactul direct cu țesuturile umane, fie prin intermediul vaporilor lor. Efectul lor asupra organismului uman mai depinde și de sensibilitatea individuală a persoanelor ce manipulează solvenții.

Concentrația în atmosferă a solvenților este în funcție de *tensiunea de vapori* și de *temperatura* la care se folosesc. Acumularea în organism depinde de solubilitatea lor în grăsimi.

În cea mai mare pate solvenții, prin acțiunea lor iritantă, ne previn înainte de atingerea limitei de toxicitate.

Concentrația maximă admisibilă (CMA) reprezintă cantitatea de vapori a unui solvent în aer care nu produce nici un fel de efect toxic asupra organismului uman

timp de opt ore pe zi și patruzeci ore pe săptămână. Se exprimă în părţi per milion (p.p.m.) sau mg. vapori de solvent pe m³ aer. Cu cât această valoare este mai mică, solventul este mai toxic. O limită de securitate poate fi considerată valoarea de 200 p.p.m. Solvenţii cu CMA mai mică sunt consideraţi mai nocivi, iar cei cu CMA sub 100 chiar foarte toxici. Solvenţii cu toxicitate ridicată pot fi înlocuiţi, după caz, cu solvenţi cu proprietăţi asemănătoare dar mai puţin toxici.

Punct de securitate relativă (PSR). Pentru a aprecia toxicitatea unui solvent prin inhalarea vaporilor săi, se calculează PSR prin înmulţirea vitezei de evaporare cu CMA. Cu cât valoarea rezultată este mai mică, cu atât solventul este mai toxic. Dintre hidrocarburile aromatice, se observă că benzenul este mai toxic decât toluenul sau xilenul. Valorile CMA, temperatura de fierbere și viteza de evaporare pentru solvenţii mai importanţi, sunt date în tabelul 7 de la sfârșitul capitolului 12.2, pentru fiecare clasă de solvenţi.

12.2. Reprezentanţi mai importanţi ai solvenţilor folosiţi în restaurarea picturilor

Structura și caracterizarea funcţiilor chimice din care fac parte solvenţii descriși mai jos sunt redate în Partea I, capitolul 2 (*Noţiuni de chimie organică*).

12.2.1. Hidrocarburi saturate

n Hexanul (C_6H_{14}), ***n heptanul*** (C_7H_{16}) și ***izooctanul*** (C_8H_{18} sau 2,2,4, trimetilpentan) intră în compunerea unor amestecuri (alături de alcool izopropilic, toluen, eter și alcool etilic) utilizate la îndepărtarea verniurilor din rășini naturale sau pentru curăţiri superficiale. De asemenea, dizolvă grăsimile. Sunt compuși puţin toxici.

12.2.2. Hidrocarburi aromatice

Benzenul C_6H_6, ***toluenul*** $C_6H_5CH_3$ și ***xilenul (orto, meta, para)*** $C_6H_4(CH_3)_2$ sunt cele mai folosite hidrocarburi aromatice, cu putere de dizolvare mare pentru uleiuri, ceruri, rășini naturale și sintetice. Sunt solvenţi cu polaritate foarte scăzută și volatilitate ridicată, miscibili cu alcool, acetonă, eter, cloroform, etc. Sunt iritanţi pentru piele și mucoase. Toxicitatea lor este ridicată. Cel mai toxic este benzenul, de aceea folosirea lui trebuie evitată, iar a celorlalţi limitată sau înlocuită cu alţi solvenţi mai puţin toxici.

12.2.3. Hidrocarburi terpenice

Reprezentantul cel mai important al acestei categorii de solvenţi este *esenţa (uleiul) de terebentină* descrisă mai pe larg la capitolul 9.2 (v. și cap. 9.1.3.3).

12.2.4. Derivați clorurați

Acești compuși chimici au un caracter polar determinat de numărul de atomi de clor din moleculă și o toxicitate ridicată (afectează ficatul, rinichii, sistemul nervos central). De importanță se bucură compușii clorurați ai metanului, etanului și etilenei.

Cloroformul ($CHCl_3$) este un solvent bun pentru grăsimi, ceruri, rășini naturale și unele sintetice. Este miscibil cu alcoolul și benzenul. Are efect narcotic, este autooxidabil cu formare de fosgen și este toxic. Poate da reacții explozive cu acetona. Este incompatibil cu alcali puternici. Este neinflamabil, dar la cald se poate descompune în fosgen.

Tetraclorura de carbon (CCl_4) având o moleculă simetrică, are o polaritate foarte scăzută. Are proprietăți dizolvante foarte bune pentru grăsimi. Este stabil la aer și la lumină, necombustibil. Este foarte toxică, cauzează cancer al ficatului și ciroze. Datorită toxicității ridicate nu se folosește în restaurare.

1,2 Dicloretanul (CH_2Cl-CH_2Cl) este un bun solvent pentru grăsimi și pentru unele rășini. Intră în compoziția unor rețete pentru curățirea picturilor în tempera. Este toxic și suspect carcinogen. Evitați contactul cu lichidul sau cu vaporii săi.

1,1,1, Tricloretanul (cloroten) (CH_3-CCl_3) este unul din solvenții clorurați cei mai folosiți, toxicitatea lui fiind mai mică. Dizolvă rășini naturale, rășini acrilice. Este insolubil în apă și miscibil cu alcool, benzen. Nu este inflamabil la temperatura și presiunea normală. Este incompatibil cu alcali puternici și cu oxidanți. Se descompune la cald și la lumină ultravioletă în gaze toxice.

Tricloretilena ($CHCl = CCl_2$) este un solvent pentru grăsimi și ceruri. Este puțin solubil în apă și miscibil cu majoritatea solvenților organici. Se descompune în prezența luminii și a umidității. Este incompatibil cu substanțe alcaline și cu oxidanți. Afectează sistemul nervos central.

12.2.5. Alcooli

Alcoolul metilic (metanol, CH_3OH) solvent cu multiple utilizări, miscibil cu apa și cu majoritatea solvenților organici, foarte inflamabil (limite de inflamabilitate 5 - 44%). Incompatibil cu oxidanți (acid nitric, peroxid de hidrogen, trioxid de crom). Este foarte toxic. Dozele mici, dar frecvente, afectează nervul optic.

Alcoolul etilic (etanol, CH_3-CH_2OH) solvent cu utilizări multiple. Dizolvă, ceruri, rășini naturale. Este solventul cel mai mult folosit în restaurare. Produsul comercial conține maxim 95% vol. alcool (restul fiind apă) și are o densitate de 0,79 g/cm^3 la 20 °C. *Alcoolul etilic absolut* este un alcool cu concentrație de 99,9 - 100% și se obține prin metode speciale[3].

---

[3] Prin distilarea obișnuită nu se poate obține un alcool pur, ci un amestec care conține alcool 95,7% și 4,3% apă, numit *amestec azeotrop*, caracterizat printr-un punct de fierbere de 78,15 °C, mai scăzut decât alcoolul pur (78,32 °C). Eliminarea apei se face prin tratarea la fierbere a alcoolului cu oxid de calciu (care se combină chimic cu apa și formează hidroxid de calciu), urmată de distilare obișnuită (metodă de laborator pentru prepararea cantităților mici de alcool). Industrial, alcoolul absolut se obține prin distilarea amestecului ternar alcool - apă - benzen, până se elimină toată apa (p.f. 64,35 °C), apoi se distilă amestecul benzen - alcool (p.f. 68,25 °C) până se elimină tot benzenul, alcoolul rămânând în vasul de distilare.

Prin amestecarea alcoolului etilic cu apa, are loc o contracție de volum datorită formării legăturilor de hidrogen[4].

În comerț, pe lângă alcool etilic de diverse concentrații (pentru uz alimentar), există *alcool tehnic* (colorat pentru a nu se confunda cu alcoolul curat și denaturat cu produse chimice, în general toxice) și *alcool sanitar* (70%). Produsele pentru analize („pro analisi") sunt de obicei produse de sinteză. Pentru lucrări de restaurare, în funcție de întrebuințări, se folosește alcool etilic „pro analisi", absolut sau comercial obișnuit, nedenaturat.

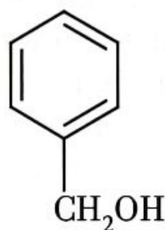
Alcoolul n propilic (1 propanol) se utilizează ca solvent pentru hidroxidul de calciu folosit ca fixativ al culorilor în pictura murală. Este toxic.

Alcoolul isopropilic (CH_3-CHOH-CH_3) se utilizează ca solvent, asemănător alcoolului etilic. Este solubil în apă. Dizolvă rășini naturale. Se întrebuințează pentru eliminarea unor verniuri.

Alcoolul butilic normal (n-butanol, C_4H_9OH), se folosește ca solvent pentru grăsimi, ceruri, șelac. Este puțin solubil în apă, solubil în alcool, eter și numeroși solvenți organici. Incompatibil cu trioxid de crom, peroxizi organici. Se poate absorbi prin piele. Toxic, iritant pentru ochi.

Alcoolul n amilic ($C_5H_{11}OH$) numit și „pentanol 1", ***alcoolul isoamilic*** (2 metil-4 butanol) și ***ciclohexanolul*** ($C_6H_{11}OH$) intră în compoziția diferitor amestecuri de solvenți pentru curățirea picturilor în tempera. De semnalat că inhalarea prelungită a vaporilor de alcool isoamilic poate produce comă.

Alcoolul benzilic ($C_6H_5CH_2OH$) este un solvent pentru gelatină (la rece) și caseină (la cald).



alcool benzilic

12.2.6. Glicoli – Polioli

Glicolul (etilen glicolul p.f. 197,5 °C) prezintă interes, în special prin eterii lui folosiți în operații de curățirea picturilor. Este un lichid vâscos, solubil în apă și foarte higroscopic, insolubil în hidrocarburi. Are toxicitate slabă și este incompatibil cu oxidanți.

Dintre polioli, ***glicerina*** ($HOCH_2$-CHOH-CH_2OH, p.f. 290 °C cu descompunere) prezintă un interes deosebit. Datorită higroscopicității sale și a punctului de fierbere ridicat, se folosește ca plastifiant pentru medii de pictură apoase. Glicerina este un lichid vâscos, incolor, solubil în apă. Reacționează cu pigmenții pe bază de plumb (miniu, litargă, masicot) formând combinații metalice numite *glicerinați*, care au culoare albă. Este incompatibilă cu oxidanți. Cu peroxidul de hidrogen (perhidrol) produce explozii puternice. Prin ingerare este toxic pentru rinichi. Poate produce iritări pielii și

---

[4] Prin amestecarea la temperatura de 20 °C a 52 părți de alcool în volume cu 48 părți apă, se obțin 96,3 volume de amestec.

mucoaselor (în special ochii). Glicolii sunt puternic reținuți în porii materialelor, fapt ce limitează folosirea lor ca solvenți.

12.2.7. Eteri

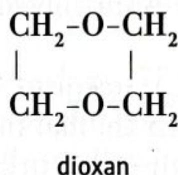
Eterul etilic, cunoscut și sub numele de eter sulfuric (C_2H_5-O-C_2H_5) este foarte volatil, p.f. 34,6 °C. Este solubil în mulți solvenți organici, iar în apă solubilitatea lui este de cca. 10‰. Dizolvă multe substanțe organice (grăsimi, rășini, gudroane, etc). Este inflamabil, narcotic și autooxidabil. Conservat mai mult timp la lumină și în contact cu aerul, formează peroxizi explosibili și toxici[5].

În procesul de curățire a picturilor în tempera se folosesc eteri cu puncte de fierbere mai ridicate, cum sunt *mono eterii etilen-glicolului* cunoscuți sub numele de *celosolvi*:

- ***monometil glicolul*** CH_3-O-CH_2-CH_2OH (p.f.124 °C) sau metil-celosolvul,
- ***monoetil glicolul*** CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_2-OH (p.f. 135 °C) sau etil-celosolvul.

Celosolvii sunt solubili în apă și dizolvă o serie întreagă de substanțe organice, în special grăsimi, ceruri și gudroane, fiind nelipsit din multe rețete de curățirea picturilor în tempera. Dintre celosolvi, metil celosolvul este cel mai toxic.

Un alt eter folosit în operații de curățire este ***dioxanul***. Dioxanul este un eter ciclic cu p.f.101 °C. Dizolvă de asemenea grăsimi, rășini naturale și sintetice. Utilizarea lui este limitată datorită toxicității ridicate.



dioxan

Prin esterificarea grupei OH din celosolvi cu acid acetic se obțin ***acetații de celosolvi***, folosiți ca solvenți.

12.2.8. Cetone

Cetonele reprezintă un grup important de solvenți, datorită capacității de dizolvare pentru multe clase de substanțe, în special rășini naturale și sintetice nereticulate. Pot provoca tulburări digestive, iritări ale căilor respiratorii și ochilor. Au acțiune narcotică.

Acetona CH_3-CO-CH_3, (dimetil-cetona), unul dintre solvenții cei mai întrebuințați, este un lichid volatil, miscibil cu apa, solubil în numeroși solvenți organici. Acetona este incompatibilă cu oxidanți (oxid de crom, perhidrol), acid sulfuric concentrat. Limite de aprindere 2,5-13‰. La expunere excesivă poate provoca alergii.

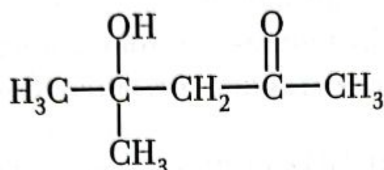
---

[5] *Peroxizii* sunt substanțe care conțin gruparea caracteristică *peroxo*, formată din doi atomi de oxigen legați între ei, —O—O— (v. și cap. 1.17.1). Un peroxid organic se notează R—O—O—R. Când un radical R este înlocuit cu hidrogen, rezultă un *hidroperoxid:* R—O—O—H. Produsul format prin înlocuirea ambilor radicali cu hidrogen este peroxidul de hidrogen (apa oxigenată).

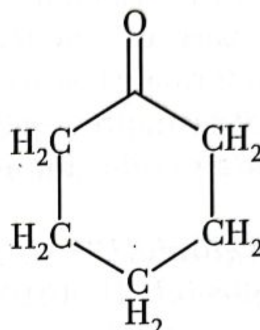
Metil-etil-cetona. CH_3-CO-C_2H_5 este mai puțin volatilă decât acetona, mai puțin polară, dar mai toxică.

Diacetonalcoolul $(CH_3)_2C(OH)$-CH_2-CO-CH_3, dizolvă uleiuri, grăsimi, ceruri, rășini naturale. În amestec cu solvenți clorurați este folosit pentru decaparea repictărilor.

Ciclohexanona este un solvent pentru rășini sintetice și intră în compoziția unor amestecuri de solvenți pentru curățirea picturilor în ulei și în tempera.



diacetonalcoolul



ciclohexanona

12.2.9 Esteri

Esterii reprezintă o categorie de solvenți foarte importanți pentru industria lacurilor și vopselelor. Sunt foarte buni solvenți pentru rășini naturale și sintetice neîmbătrânite.

Acetatul de etil ($CH_3CO \cdot OC_2H_5$), ***acetatul de butil*** ($CH_3CO \cdot OC_4H_9$) și ***acetatul de amil*** ($CH_3CO \cdot OC_5H_{11}$) sunt esterii cei mai întrebuințați în diferite amestecuri de solvenți folosite în procese de curățire a picturilor.

12.2.10. Amine

Butil amina $C_4H_9NH_2$ și ***ciclohexil amina*** $C_6H_{11}NH_2$ dizolvă peliculele vechi de vopsea de ulei. Deși dau rezultate foarte bune, folosirea ambelor amine este limitată (nu se poate aplica decât pe suprafețe foarte mici) datorită toxicității ridicate (posibil cancerigene). Același lucru se întâmplă și cu ***piridina*** C_5H_5N și ***morfolina***. Folosirea lor trebuie evitată și înlocuită cu alte substanțe mai puțin toxice. Toate aceste substanțe sunt miscibile cu apa și cu solvenți organici (v. formulele prezentate în Partea I, cap. 2.7).

Trietanol-amina $N(CH_2$-$CH_2OH)_3$ este un lichid incolor, vâscos, higroscopic, miscibil cu apa și alcoolul. Reacționează puternic cu substanțele oxidante. Este corosiv și cauzează arsuri. Experimental s-a dovedit că este cancerigen. Se folosește ca emulgator pentru uleiuri și ceruri.

12.2.11. Amide

n-n-Dimetilformamida $HCON(CH_3)_2$ este un lichid incolor cu slab miros de pește. Are caracter polar, este solubilă în apă și în numeroși solvenți organici și

incompatibilă cu oxidanți puternici și hidrocarburi halogenate. Este un solvent cu putere mare de penetrare, dizolvă uleiuri învechite, rășini naturale (șelac, copal) și sintetice (chiar îmbătrânite). Este iritantă pentru piele și mucoase. La expuneri prelungite provoacă tulburări digestive. Suspect teratogenă[6].

Folosirea ei în amestecuri de solvenți pentru îndepărtarea repictărilor trebuie făcută cu prudență și limitată la cazuri mai dificile.

12.2.12. Distilate de petrol

Unele produse obținute prin prelucrarea țițeiului (distilare fracționată, rafinare) se folosesc pentru diluarea culorilor de ulei, alături de alte produse discutate la capitolul 9.1.3.3. și 9.2. Pentru a putea fi folosite în domeniul artistic, produsele petroliere trebuie să fie foarte bine rafinate, neutre din punct de vedere chimic și stabile. Limitele de distilare ce caracterizează fracțiunile respective, comercializate în magazinele cu articole pentru pictură, nu sunt trecute din păcate pe ambalaje pentru confirmarea și certificarea calității lor.

Unul dintre distilatele de petrol ce intră în categoria *benzinei dizolvant* este ***benzina de extracție***. Conform STAS 45-86, sunt șase tipuri de benzine de extracție, cu temperaturi inițiale de fierbere cuprinse între 60 și 125 °C și temperaturi finale cuprinse între 80 și 150 °C. Benzina de extracție este un produs volatil care, în funcție de sortiment, poate produce o uscare prea rapidă a culorii cu toate consecințele respective.

Produsul ***White-spirit*** corespunde după STAS 44-84, fracțiunii 165 – 200 °C. Dizolvă culorile de ulei, dar nu dizolvă uleiuri polimerizate și rășini. Se comercializează uneori sub numele de *Petrosin*. Produsul *Parchetin* este un white-spirit ce conține un odorizant, acetat de amil (0,1%).

Produsul ***Esență de Petrol*** comercializat în magazinele cu articole pentru pictură, este nestandardizat și este produs probabil după norme interne nespecificate de producător. Flacoanele nu au inscripționate date tehnice pentru caracterizarea produsului.

Produsul ***Petrol*** sau ***Petrol lampant*** corespunde după STAS 177-89, fracțiunii ce distilă până la temperatura de 200 °C minim 18%, iar până la 300 °C minim 98%. Este un bun solvent pentru vopsele, este însă mai greu volatil în comparație cu white-spiritul și nu corespunde din punct de vedere tehnic cu produsul denumit esență de petrol.

---

[6] Teratogen = inducerea de modificări genetice asupra fetusului, care conduc la malformații congenitale ale nou-născutului.

Toxicitatea solvenților

Tabelul 7

Solventul	p.f. (°C)	CMA (ppm)	Viteza de evaporare (eter etilic =1)
Hidrocarburi saturate			
n hexan	68,8	100	
n heptan	98,3	500	
i octan	99,3	500	
Hidrocarburi aromatice			
benzen	80,1	10	2,8
toluen	110,6	100	4,5
o-xilen	144,4	100	9,2
m-xilen	139,1	100	9,2
p-xilen	138,3	100	9,2
Derivați halogenați			
cloroform	61,2	50	2,2
tetraclorură de carbon	76,7	10	2,6
1,2 dicloretan	83,5	50	3,3
1,1,1 tricloretan	74,1	350	2,7
tricloretilenă	83	100	3,1
Alcooli			
alcool metilic	64,8	200	5,2
alcool etilic	78,3	1000	7
alcool n propilic	97,4	toxic	
alcool izopropilic	82,2	400	7,7
alcool n butilic	117,7	100	19,6
alcool n amilic	138	100	
ciclohexanol	161	50	
Eteri			
eter etilic	34,6	500	1
etil celosolv	135	200	43
acetat de etil celosolv	156	100	52
metil celosolv	124,5	25	34
dioxan	101,3	100	5,8
Cetone			
acetona	56,2	1000	1,9
metiletil-cetona	79,6	200	2,7

Tabelul 7 - continuare

Solventul	p.f. (°C)	CMA (ppm)	Viteza de evaporare (eter etilic =1)
diacetonalcool	168	50	60
ciclohexanona	156	25	40
Esteri			
acetat de etil	77	400	2,9
acetat de butil	126,50	200	11,8
acetat de n amil	147	200	13
Amine			
butilamina	77,8	5	
ciclohexilamina	134,5	10	5,58
piridina	115,4	5	5,2
morfolina	128,6	20	36,9
Amide			
n-n-dimetil-formamida	153	10	45
Hidrocarburi terpenice			
esența de terebentină	154 - 170	100	375

12.3. Solvenți anorganici

12.3.1. Apa

Folosită pentru prepararea unor soluții, a mortarelor, pentru îndepărtarea unor impurități și a resturilor de produse chimice de pe picturi, apa (H_2O) reprezintă, în special în tehnicile de pictură murală, una din cele mai importante substanțe.

La temperatura de 4 °C apa are densitatea cea mai mare și ocupă volumul cel mai mic. Îngheață la temperatura de 0 °C și își mărește volumul cu 9%, fenomen care determină dezagregarea tencuielilor îmbibate cu apă (umiditate de capilaritate sau de infiltrație) și menținute sub temperatura de îngheț[7].

Datorită caracterului neutru (apa pură are pH = 7) și puternic polar, apa dizolvă cu succes substanțele ionice sau pe cele cu molecule polar, fiind unul dintre solvenții cei mai utilizați.

În lucrări de curățire sau la prepararea soluțiilor se întrebuințează apa distilată (sau demineralizată, dar mai ales apa obișnuită, de la rețeaua orășenească sau de fântână. Calitatea acesteia din urmă este foarte importantă pentru realizarea unor

[7] În această situație, porii tencuielilor nu rezistă la tensiunea creată prin înghețarea apei, aceasta depășind rezistența mecanică a tencuielilor (fenomen asemănător cu cel produs de cristalizarea sărurilor).

operații lipsite de urmări neplăcute, care apar în urma folosirii unor ape dure, ce conțin cantități mari de săruri.

O apă considerată bună pentru asemenea lucrări trebuie să îndeplinească unele condiții:

- să fie incoloră și perfect transparentă (să nu fie tulbure);
- să aibă un pH = 7 sau apropiat;
- să aibă gust plăcut;
- să aibă „duritate" mică.

Apa potabilă de la rețea este acceptată pentru multe operațiuni de restaurare. Apa de fântână poate ridica probleme în unele zone geografice, din cauza durității prea mari. De aceea este necesară efectuarea unor analize pentru caracterizarea apei respective (duritate, prezența unor substanțe, etc).

Duritatea se referă la totalitatea ionilor de calciu și de magneziu din apă. Se distinge o *duritate temporară* reprezentată de dicarbonații de calciu și de magneziu, adică de acele săruri care dau o reacție alcalină și se descompun la cald (producându-se o tulbureală a apei) și o *duritate permanentă* datorită clorurilor și sulfaților de calciu și de magneziu. Suma celor două durități reprezintă *duritatea totală*. Duritatea se exprimă în mod convențional în *grade de duritate*. Un grad german de duritate (cel mai folosit la noi), corespunde unei cantități de 10 miligrame de oxid de calciu conținut într-un litru de apă. Cifrele publicate ce indică duritatea diferitelor ape, reprezintă duritatea totală (dacă nu se precizează altfel).

Calitativ, o apă care nu spumează cu săpun este o apă dură. Apa de ploaie este o apă lipsită de săruri și poate conține urme de amoniac, ceea ce o face să fie apreciată pentru calitățile ei de spălare a textilelor. După duritate, o clasificare a apelor este redată în tabelul 8:

Clasificarea apei după duritate

Tabelul 8

Tipul apei	Duritatea (grade germane)
Foarte moale	Sub 4
Moale	5 - 8
Mijlocie	9 - 13
Dură	14 - 18
Foarte dură	Peste 18

Duritatea apelor se stabilește prin analize chimice. O apreciere a conținutului în substanțe anorganice și organice dizolvate în apă (ce nu sunt volatile la temperatura de 105 °C), se poate face prin determinarea *rezidiului fix*, exprimat în mg/l (metoda gravimetrică). Aprecieri asupra rezidiului fix se pot face și prin măsurarea conductibilității electrice a apei. Produsul dintre conductibilitatea *specifică* și un factor stabilit în mod empiric, reprezintă rezidiul fix[8]. Măsurarea conductibilității

[8] Ghimicescu, G., Hîncu, I., *Chimia și controlul poluării apei*, Editura Tehnică, București, 1974, p. 37 - 38, 55; Ionescu, T. și colab., *Analiza apelor*, Editura Tehnică, București 1968, p. 58.

electrice a apei este un mijloc rapid de determinare cu exactitate a conținutului în săruri a apei. În comerț există aparate electronice performante pentru determinarea rapidă atât a conductibilității electrice a apei (EC), cât și a cantității totale de săruri conținute în apă (TDS).

Apa distilată este o apă lipsită de săruri. Se obține prin distilarea apei de robinet în aparate speciale. O demineralizare totală a apei se poate face și prin tratarea apei de robinet cu rășini schimbătoare de ioni, în aparate speciale (*apă demineralizată*).

Aceste aparate conțin atât rășini schimbătoare de anioni, cât și de cationi, fiind prevăzute cu indicatoare pentru aprecierea conductometrică a gradului de demineralizare.

12.3.2. Amoniac

Amoniacul (NH_3) este un gaz incolor, mai ușor decât aerul și cu miros caracteristic. Este solubil în apă, cu reacție alcalină. Prin dizolvarea în apă a amoniacului, o mică parte se combină chimic cu apa și formează ioni de NH_4^+ și HO^- (hidroxid de amoniu, NH_4OH).

Soluțiile comerciale de amoniac conțin 32% NH_3[9] și au densitatea 0,89 la 20 °C. Unele soluții autohtone se livrează la concentrații de 25% NH_3. Solubilitatea lui scade cu temperatura, la fierbere soluția nu mai conține amoniac.

Este un dizolvant pentru grăsimi, uleiuri, proteine, ca și pentru unele metale (cupru, argint, zinc). Reacționează cu pigmenții de cupru (azurit, malachit) formând combinații complexe, solubile, de culoare albastră. Datorită acestei proprietăți, în Evul Mediu au apărut o serie de rețete de preparare a unor pigmenți artificiali de cupru de culoare albastră, folosind diverse săruri de amoniu. Dizolvă caseina, iar peliculele de linoxină sunt suficient de penetrate și gonflate pentru a putea fi înlăturate.

Soluțiile de amoniac sunt caustice iar amoniacul gazos inhalat este foarte iritant, sufocant și toxic; se folosesc pentru decaparea repictărilor în ulei pe frescă.

Amoniacul reacționează cu acizii formând săruri de amoniu (cationul amoniu, NH_4^+, este monovalent). Cele mai cunoscute săruri de amoniu utilizate în restaurare sunt carbonatul și carbonatul acid de amoniu (hidrogen carbonat de amoniu sau dicarbonat de amoniu).

12.4. Solvenți reactivi

În restaurarea picturilor, în special în operațiile de curățire, se întâlnesc situații când se folosesc substanțe care au proprietatea de a îndepărta produsele nedorite, de a le „dizolva" prin reacții chimice.

Una din metodele la care se recurge pentru eliminarea eflorescențelor de carbonat de calciu de pe pictura murală, constă în folosirea unor soluții diluate de acid acetic. Acidul acetic descompune carbonatul de calciu în substanțe volatile (dioxid de carbon, apă) și o sare ușor solubilă în apă (acetatul de calciu).

[9] Caracteristici după fișa tehnică a firmei C.T.S. SRL, Italia.

Un alt exemplu este folosirea soluțiilor alcaline (amoniac, hidroxid de sodiu, etc) pentru îndepărtarea lianților uleioși sau proteici. Aceștia reacționează cu soluții puternic alcaline, macromoleculele lor fiind scindate în molecule mai mici, care cedează mai ușor operațiilor de îndepărtare pe cale mecanică, totodată solubilizându-se parțial. Decaparea picturilor în ulei suprapuse pe picturi în frescă se bazează, printre alte metode, pe soluții alcaline.

Dacă procesul de dizolvare cu solvenți obișnuiți este un proces fizic, procesele de dizolvare observate în cazurile semnalate mai sus se bazează pe reacții chimice. De aici și denumirea atribuită acestor substanțe de *solvenți reactivi.*

Folosirea solvenților reactivi trebuie făcută cu multă prudență, deoarece pot da loc unor reacții secundare nedorite și greu de controlat. Acidul acetic, de exemplu, poate dizolva pigmenți ce nu rezistă la medii acide (albastru ultramarin, toți pigmenții pe bază de carbonați), inclusiv carbonatul de calciu (liantul pigmenților din pictura în frescă). Solvenții reactivi alcalini pot acționa atât asupra unor pigmenți (albastru de Prusia, verde de crom, etc) cât și asupra unor lianți organici (uleiuri ca atare sau emulsionate - tempera).

În alegerea solvenților reactivi trebuie să se țină seama de proprietățile lor (volatilitate, reactivitate, etc). În principiu se optează pentru solvenții mai volatili sau pentru cei care se descompun fără rezidii. Un exemplu de solvent reactiv mult întrebuințat în restaurare este carbonatul de amoniu. Acest reactiv se întrebuințează pentru curățiri generale și în mod special la înlăturarea eflorescențelor de sulfat de calciu de pe picturi murale. El prezintă avantajul că se descompune în timp în produși volatili (amoniac, dioxid de carbon, apă).

Capitolul 13

Agenți de suprafață

13.1. Definiție. Constituție

Prin agenți de suprafață (agenți tensio-activi sau capilar-activi) se înțeleg acei compuși chimici care, acumulându-se la suprafețele de separare, modifică puternic proprietățile superficiale ale lichidelor în care se dizolvă.

În această categorie intră substanțele folosite ca detergenți, agenți de emulsionare, agenți de spumare, de udare, etc.

Moleculele acestor substanțe sunt compuse din două părți: una polară, hidrofilă și alta nepolară, hidrofobă, alcătuită dintr-un rest hidrocarbonat. Modificarea puternică a proprietăților superficiale ale lichidelor se datorează acestei structuri a moleculelor, care prezintă afinități diferite față de diferitele faze ce formează sistemul.

Săpunurile alcaline, care conțin un lanț hidrocarbonat alcătuit din 12 - 18 atomi de carbon, sunt agenți de spălare și de emulsionare foarte buni. Ca săruri ale acizilor slabi cu baze tari săpunurile hidrolizează formând hidroxid de sodiu liber. Acesta atacă materialele tratate cu săpun. De aceea se înțelege de ce picturile în ulei sau în tempera nu pot fi spălate cu săpun, la fel și unele fibre textile, ca lâna și mătasea naturală. În plus trebuie subliniat că săpunurile reacționează cu sărurile de calciu și de magneziu, atât din apă cât și de pe pereți producând precipitate (săpunuri de calciu și de magneziu). Acestea se depun pe substraturile respective sub forma unor pete. În cazul fibrelor textile, datorită acizilor grași nesaturați care se oxidează, au loc oxidări autocatalitice ale țesăturilor care micșorează proprietățile mecanice ale fibrelor[1], [2].

În prima jumătate a secolului trecut au apărut produse noi, cu proprietăți de spălare asemănătoare săpunurilor, dar care nu aveau defectele acestora. Sunt așa numiții *detergenți*. Termenul de detergent se referă la agenții de suprafață, care posedă în principal proprietăți de spălare.

---

[1] Atanasiu, S., Jelescu, E., *Detergenți și alți agenți de suprafață*, Editura tehnică, București, 1968, p. 12.

[2] În conservarea și restaurarea științifică a picturilor nu se folosesc *în operații de curățire* săpunuri sau detergenți. Aceste substanțe produc efecte secundare nedorite, datorită atât alcalinității unora dintre ei, cât și a puterii de pătrundere și spumare ridicate pe care o posedă chiar la concentrații mici. Înlăturarea lor necesită spălări cu apă multă care constituie, de asemenea, un inconvenient în special pentru picturile murale. Efectele secundare se reflectă prin: acțiunea asupra lianților organici, a verniurilor (uleiuri, proteine, rășini nturale) și asupra pigmenților nerezistenți la mediul alcalin, dislocarea straturilor de culoare (exfolieri) și a pigmenților, etc.

Caracteristic agenților de suprafață este proprietatea de a forma în soluție *coloizi de asociație* sau *micelari.*

După cum s-a mai arătat (v. Partea I, cap.1.14.1), coloizii de asociaţie sunt substanţe formate din molecule alungite, ce conţin o grupă polară hidrofilă şi un rest nepolar, hidrofob. În apă, în anumite condiţii de concentraţie şi de temperatură, aceste substanţe dau soluţii coloidale, deoarece resturile nepolare se asociază prin forţe Van der Waals şi formează o micelă de dimensiuni coloidale. Solubilitatea ei este asigurată de grupele polare orientate spre exterior (fig. 29).

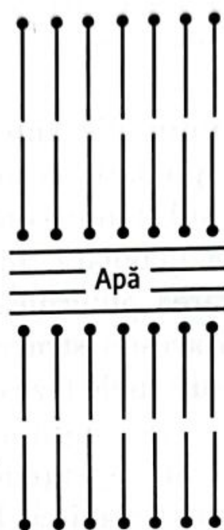


Fig. 29 Orientarea unei micele lamelare în dizolvant polar

Solubilizarea lichidelor nemiscibile cu apa (nepolare) prin intermediul agenților activi de suprafață (săpunuri, detergenți) constă în înglobarea lor în micelele lamelare ale agentului respectiv, ca în figura 30.



Fig. 30 Orientarea unei micele lamelare în dizolvant nepolar

Prin dizolvarea în apă a detergenţilor şi a săpunurilor, se obţin soluţii ionice în urma disociaţiei electrolitice:



$$R\text{-}COO\,Na \longrightarrow R\,COO^{-} + Na^{+}$$

La o anumită concentraţie ionii formaţi încep să se asocieze în micele încărcate electric negativ. Datorită acestui fenomen are loc o variaţie bruscă a proprietăților fizico-chimice a soluţiilor. Acest domeniu de concentraţie este denumit *domeniu de concentraţie micelară critică (CMC)*. Concentraţia micelară critică este caracteristică

pentru fiecare detergent. De exemplu, pentru lauratul de sodiu aceasta este 0,54% (g/v), iar pentru TritonX100 0,015% (g/v).

Aprecierea caracteristicilor de emulsionare a unui agent de suprafață se exprimă prin raportul între grupele hidrofile și liofile (hidrofobe) din molecula acestuia, numit *hidrofilic liofilic balance (HLB.)* De exemplu, valoare HLB pentru oleatul de potasiu este 20, pentru Tween 80 este 15.

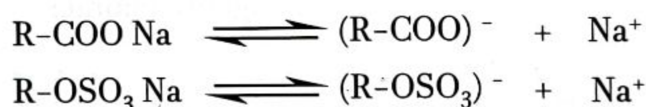
Exemple de grupări hidrofile, polare, prezente în agenții de suprafață:

- grupe acide: grupa carboxil (-COOH), grupa sulfonică ($-SO_3H$), grupa sulfat ($-SO_4$);
- grupe bazice: grupa amino primară ($-NH_2$), secundară (=NH), terțiară (≡N) și cuaternară ($\equiv N^+$).

Restul hidrofob, nepolar, este format dintr-un radical alchilic sau nucleu aromatic alchilat. Structura restului hidrofob, și natura grupelor hidrofile și poziția lor, influențează hotărâtor proprietățile agentului de suprafață.

13.2. Clasificarea agenților activi de suprafață

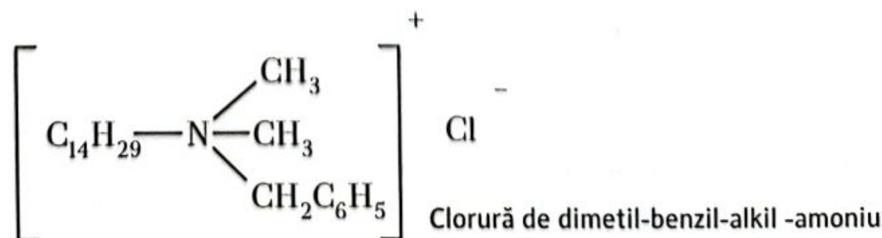
Dacă grupa hidrofilă are un caracter acid sau bazic, combinația este disociată în soluție apoasă. În cazul grupărilor hidrofile acide se formează ionii:


$$R{-}COO\,Na \rightleftharpoons (R{-}COO)^- + Na^+$$
$$R{-}OSO_3\,Na \rightleftharpoons (R{-}OSO_3)^- + Na^+$$

Activitatea acestor produse se datorează anionului și caracterizează ***agenții anion-activi.*** Din această categorie fac parte săpunurile alcaline, alcoolii grași sulfatați, alchil-sulfați, alchil-aril-sulfonați, etc.

În cazul grupărilor hidrofile bazice, de tipul sărurilor cuaternare de amoniu $(R_4N)^+$ Br^- (Cl), activitatea se datorează cationului și caracterizează ***agenții cation - activi*** denumiți și *săpunuri inverse*. Aceste produse posedă și calități dezinfectante. Sunt solubile în apă și compatibile cu substanțe tensioactive neionice. Sunt incompatibile cu substanțe tensioactive anionice, cu substanțe puternic alcaline sau oxidante. Se folosesc între altele și la combaterea fungilor (mucegaiuri), a algelor sau a lichenilor ce se dezvoltă pe picturi murale. Exemple: *Desogen* (recomandat ca agent de udare în rețeta AB 57 de curățire a picturilor murale), *Syntosept*, precum și *Preventol* (v. Partea a II-a, cap 15.8.). Acestea conțin clorură de dimetil-benzil-alkil-amoniu.

Agenții de suprafață care conțin atât grupe acide cât și bazice și formează amfioni se numesc ***amfoliți.*** Agenții anionici prezintă activitate superficială optimă în mediu neutru sau alcalin, iar cei cationici în mediu acid.



Clorură de dimetil-benzil-alkil -amoniu

O altă categorie de agenți activi de suprafață care conțin în molecula lor grupe polare, fără a avea un caracter acid sau bazic, este formată din ***agenți neionici***, a căror activitate este puțin influențată de pH. Pot fi folosiți în medii neutre, acide sau alcaline. Se caracterizează prin prezența unor grupe hidrofile neionice (mai frecvent grupe de atomi de oxigen eteric, grupe alcoolice). Proprietățile de suprafață sunt diferite și depind de natura restului hidrofob și a grupelor hidrofile, precum și de proporția lor caracterizată prin indicele HLB. Din această categorie fac parte acizi grașii polietoxilați, alchil fenolii polietoxilați (Triton X100), alcoolii grași polietoxilați etc. O caracteristică importantă a agenților neionici polietoxilați este valoarea mică a concentrației critice micelare care, în medie, este de 10 - 100 ori mai mică decât în cazul agenților anionici. Sunt mult folosiți ca emulsionanți și dezemulsionanți.

Clasificarea agenților activi de suprafață este reprezentată în figura 31:

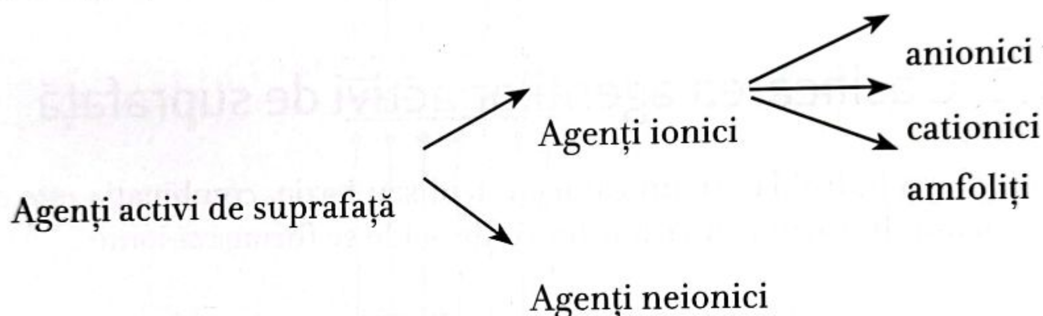


Fig. 31 Clasificarea agenților activi de suprafață

13.3. Saponine

În afara agenților de suprafață sintetici, există o serie de substanțe naturale cu proprietăți superficial - active cum sunt *saponinele* (saponozidele).

Saponinele sunt heterozide, adică eteri sau esteri ai unor zaharuri (glucoză, xiloză, arabinoză) cu un aglicon cu structură triterpenică (pentaciclică sau damaronică) steroidică.

Dintre cele mai uzuale produse care conțin saponine menționăm *ciuinul alb* (*Radix saponariae albae)* care reprezintă rădăcinile plantei *Gypsophila panniculata* (popular floarea miresei) și *ciuinul roșu (Radix saponariae rubrae)* care reprezintă rădăcinile plantei *Saponaria officinalis* (popular săpunariță). Ciuinul alb sau roșu conține saponine triterpenice solubile în apă. Decocturile de ciuin sunt soluții slab acide, aproape neutre, folosite la curățirea țesăturilor fine precum și a altor obiecte sensibile la agenți ionici.

Capitolul 14

Enzime

14.1. Definiţie

O clasă de substanţe cu aplicaţii în curăţirea operelor de artă, o formează *enzimele*. Experimentările efectuate pe diverse opere de artă plastică întrevăd utilizarea cu succes a acestor substanţe, care concurează metodele clasice de curăţare cu solvenţi.

Enzimele, denumite şi fermenţi sau biocatalizatori, sunt „compuşi organici de natură proteică şi structură coloidală, prezenţi în celulele vii, care dirijează prin acţiuni catalitice, procese de sinteză şi de degradare ale substanţelor organice, cu producere şi înmagazinare de energie în organism"[1]. Enzimele sunt capabile ca, în cantităţi extrem de mici, să realizeze reacţii chimice, în condiţii de temperatură şi presiune obişnuite.

14.2. Structură, clasificare

Cele mai răspândite enzime sunt heteroproteine, coloidale, termolabile, alcătuite dintr-o parte proteică (apoenzime) şi o parte neproteică (cofactor enzimatic) reprezentate de molecule organice preproteice cu greutate moleculară mică, de ioni metalici, etc. Enzimele se pot clasifica după mai multe criterii:

• după natura substratului de reacţie, în: amilaze, carbohidraze, proteaze, lipaze, etc;

• după natura reacţiei pe care o catalizează: oxireductaze, transferaze, liaze, izomeraze;

• după poziţia sistematică a organismelor în care sunt răspândite: enzime de natură animală, vegetală, bacteriană, micotică.

14.3. Nomenclatură

Adesea, enzimele sunt denumite prin acţiunea specifică şi prin natura substratului sau a produselor de reacţie, la care se adaugă sufixul „*ază*": lipază, amilază, colagenază, urează, etc. Alteori, ele primesc sufixul „*olitic*" - spre exemplu enzimele proteolitice (care hidrolizează proteinele).

---

[1] Chioreanu, A. şi colab., *Mic dicţionar enciclopedic*, Editura Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1978, p. 346.

Nomenclatura modernă elaborată de Comisia de Enzimologie a Uniunii Internaționale de Biochimie și Biologie Moleculară (1964) codifică enzimele în clase, subclase și sub-sub clase. Până în prezent sunt recunoscute șase clase, denumite după reacția pe care o catalizează: oxireductaze (clasa I-a), transferaze (clasa a II-a), hidrolaze (clasa a III-a), liaze (clasa a IV-a), izomeraze (clasa a V-a), ligaze (clasa a VI-a). Clasele se subdivid după substratul asupra căruia acționează[2].

14.4. Proprietăți fizico-chimice

Enzimele sunt coloizi macromoleculari, nedializabili, mai mult sau mai puțin solubili în apă, care precipită în etanol și acetonă, cristalizează din soluții de electroliți (sulfat de amoniu, sulfat de magneziu). Ca și proteinele, enzimele sunt inactivate prin încălzire (sunt termolabile) sau de anumite substanțe chimice (ioni metalici). Substanțele care inactivează proteinele, inactivează și enzimele.

Enzimele au activitate optimă numai la anumite valori de pH și de temperatură. La valori extreme de pH și la temperaturi de 50 - 80 °C, cele mai multe enzime se dezactivează, din cauza denaturării termice a apoenzimei. Temperatura optimă variază între 30 și 40 °C. La temperaturi mai joase, activitatea lor scade considerabil[3]. Enzimele au activitate numai în mediu apos, polar. Solvenții mai puțin polari inactivează enzimele, denaturându-le.

Specificitatea enzimelor este una din cele mai importante proprietăți. Spre deosebire de catalizatorii obișnuiți, care activează practic toate reacțiile de un anumit tip, o enzimă catalizează un număr mic de reacții, de cele mai multe ori o singură reacție. Legile catalizei se aplică și la enzime, ele catalizând numai reacții termodinamic posibile, în sensul stabilirii unui echilibru.

Dintre alte particularități mai importante ale enzimelor, amintim:

• specificitate stereochimică: catalizează reacția numai a unuia dintre compușii optic activi;

• specificitate de substrat: enzimele care hidrolizează proteinele nu hidrolizează hidrații de carbon, cele care hidrolizează dipeptide nu hidrolizează polipeptide ș.a.m.d.).

14.5. Saliva naturală și saliva sintetică

În urma observației că saliva are proprietăți detergente asupra unor picturi în ulei, s-a experimentat o formulă de salivă sintetică cu proprietăți asemănătoare cu cea naturală, dar fără defectele acesteia, în special fără riscul unei contaminări biologice.

Saliva naturală conține compuși organici: enzime (amilază, lipază, protează), albumine, globuline, mucine, acizi (lactic, citric, ascorbic), colesterol, fenoli, uree, etc. și compuși anorganici: săruri de sodiu, potasiu, magneziu, calciu (cloruri, fosfați).

Acțiunea de emulsionare și curățire a salivei se datorează enzimelor (amilaza salivară numită și "*ptialină*" fiind cea mai importantă), precum și unei componente

[2] *Enciclopedia de Chimie*, op. cit., vol. 6, p. 310.

[3] Activitatea optimă a enzimei lipază tip VII este la 45 °C; la temperatura de 25 °C activitatea ei scade la 50%.

proteice, *mucina*, substanţă puternic tensioactivă. Cercetările întreprinse pentru prepararea unei salive sintetice au arătat că proprietăţile detergente ale salivei se datorează în special mucinei. O soluţie apoasă 0,5 - 1% mucină are proprietăţi asemănătoare salivei naturale[4]. Preparatele comerciale de salivă sintetică conţin soluţii apoase de mucină şi agenţi de chelare (citrat de sodiu, de amoniu).

Saliva poate fi utilizată ca o substanţă tensioactivă apoasă pentru curăţarea picturilor sensibile la solvenţi şi ca un tensioactiv secundar, după curăţări cu enzime sau alte substanţe apoase.

14.6. Întrebuinţarea enzimelor în restaurare

După cum s-a arătat mai sus, enzimele se utilizează în procesul de curăţare a operelor de artă de repictări, verniuri, lianţi, etc.

Enzimele care se folosesc în acest scop sunt enzime hidrolitice, capabile să îndepărteze prin reacţii de hidroliză (adică să descompună în molecule mai mici, mai uşor solubile) substanţele macromoleculare din categoria proteinelor, uleiurilor, carbohidraţilor sau răşinilor, care intră, de obicei, în compoziţia substanţelor ce fac obiectul curăţirii.

Substanţele proteice (cleiuri animale, colagen, albumine, caseină, ou) sunt hidrolizate de enzime *proteolitice (proteaze)*, cum sunt pepsina, tripsina, pancreatina etc. Aceste enzime rup legăturile polipeptidie, (la Ph-ul specific fiecăreia) acţionând asupra legăturii –C–N–. Un caz aparte îl constituie caseina folosită în pictura murală sub formă de caseinat de calciu. În acest caz enzima proteolitică devine mai activă în prezenţa unei substanţe complexante (chelante, cum este sarea disodică a acidului etilendiamintetraacetic -EDTA-, la un Ph alcalin) care ajută la dezagregarea caseinatului.

Substanţele grase (grăsimi, uleiuri, ceruri) sunt hidrolizate de enzime lipolitice numite *lipaze*. Lipazele sunt de origine animală (pancreatice), bacteriană sau fungică. Aceste enzime rup legăturile esterice, acţionând asupra legăturii –C–O–. Astfel, uleiurile sunt hidrolizate în glicerină şi acizi graşi.

O acţiune de inhibare asupra lipazei o manifestă pigmenţii pe bază de plumb, mercur, cadmiu, crom, prezenţi în peliculele de culoare supuse acţiunii enzimei, care devin rezistente la tratament. S-a observat că peliculele de ulei mai vechi sunt mai rezistente la acţiunea enzimei decât cele mai noi, fapt ce favorizează înlăturarea unor repictări în ulei.

Carbohidraţii (amidon, dextrină, gume vegetale) sunt hidrolizaţi de enzime numite *amilaze*, capabile de a rupe legăturile glicozidice –C–O–. Pentru că nu atacă celuloza se foloseşte pentru îndepărtarea resturilor de clei de amidon sau de cocă de pe hârtie, în mediu neutru. Amilaza poate afecta unii lianţi care conţin polizaharide, cum este guma arabica prezentă în acuarele, guaşe sau tempera slabă. Aceşti lianţi pot fi afectaţi de însuşi mediul apos în care acţionează enzimele.

Utilizarea enzimelor în restaurare este cunoscută din anii '70 ai secolului trecut. Diverse încercări s-au efectuat pentru îndepărtarea unor adezivi de pe cărţi, pentru

[4] Cremonesi, P., *L'uso Degli Enzimi Nella Pulitura Di Opere Polcrome*, Il Prado, Padova p. 73 - 75.

îndepărtarea unei patine proteice de pe o pictură în ulei sau de pe o sculptură policromă, a unui verni oleo-rășinos de pe o lucrare în tempera, etc[5]. Lucrări interesante în această problemă au fost efectuate la Getty Institut[6]. Prin folosirea unei enzime de lipază tip VII, s-a îndepărtat un verni de ulei de pe o pictură[7].

Literatura de specialitate este foarte săracă în această privință, lucrările citate nedepășind faza experimentală. Un domeniu de mare interes, cum ar fi decaparea picturilor în ulei de pe picturi murale executate în frescă, își așteaptă o rezolvare elegantă, lipsită de riscuri, prin folosirea enzimelor. Lipsa de toxicitate a soluțiilor cu enzime, precum și protejarea picturilor în frescă sunt avantajele majore ale folosirii enzimelor în operațiile de îndepărtare a repictărilor în ulei. Experimentările realizate până în prezent dau semne încurajatoare pentru folosirea enzimelor în procesele de restaurare a operelor de artă.

---

[5] Cremonesi, P., op. cit., p. 41.

[6] Wolbers, R C., *Notes for Workshop on New Methods in the Cleaning of Painzings*, Getty Conservation Institute, Marina del Rey CA1990.

[7] S-a lucrat cu lipază tip VII (extrasă din fungul Candida Cylindracea, catalog Sigma 1990, nr. L 1754) în concentrație de 1% la pH 8,5, în gel de hidroxi-propil-metil-celuloză și în prezența unui agent tensioactiv neionic, Triton X 100. Timpul de acționare a fost de 1 - 2 minute.

Capitolul 15

Reactivi și alte produse chimice folosite în restaurare

15.1. Borax (tetraborat de sodiu)

Boraxul – $Na_2B_4O_7 \cdot 10\ H_2O$ – se prezintă ca o pulbere albă, uşor solubilă în apă la cald şi greu la rece, cu o reacţie puternic bazică. Prin încălzire se topeşte în apa de cristalizare pe care o pierde la 350 °C și se topeşte anhidru la 745 °C. Se foloseşte la dizolvarea caseinei pentru prepararea emulsiilor de ulei – caseină.

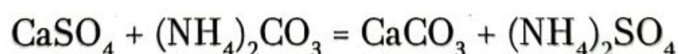
Absorbit prin piele, prin inhalare sau ingestie, este considerat moderat toxic.

15.2. Carbonat de amoniu

Carbonatul de amoniu – $(NH_4)_2CO_3$ – este substanța cel mai mult folosită la curățirea picturilor murale în frescă. Prezintă un mare avantaj față de alte substanțe, prin faptul că se descompune în produse volatile (amoniac, dioxid de carbon și apă), nelăsând astfel nici un rezidiuu pe pictură.

Este o pulbere albă, higroscopică, ce se descompune la cald (la temperaturi mai mari de 59 °C), incompatibilă cu baze tari, nitrați și nitriți. Soluțiile apoase sunt alcaline, pH-ul unei soluții de 100 g/l, la 20 °C, este 9. Conținutul în amoniac este mai mic decât cel teoretic, datorită prezenței în produs a dicarbonatului de amoniu, fapt ce influențează și solubilitatea carbonatului în apă.

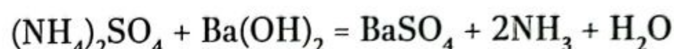
Soluțiile de carbonat de amoniu dizolvă sulfatul de calciu. De aceea se întrebuințează pentru eliminarea eflorescențelor de gips ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) de pe picturile în frescă[1]:



$$CaSO_4 + (NH_4)_2CO_3 = CaCO_3 + (NH_4)_2SO_4$$

Carbonatul de calciu format acționează ca un consolidant pentru intonaco, iar sulfatul de amoniu, solubil în apă, se îndepărtează parțial prin spălare, restul reacționând în faza a doua a tratamentului, cu o soluție de hidroxid de bariu. În acest fel toți ionii SO_4^{2-} sunt blocați sub formă de sulfat de bariu insolubil, ce rămân în intonaco:

[1] Matteini, M., Molles, A., *Twenty Years of Application of Bariun on Mural Paintings*, loc. cit., p. 84.15.15 – 84.15.19; Botticelli, G., Danti, C., Giovannoni, S., *Twenty Years of Barium Application on Mural Paiting, Methdology of Application*, în ICOM, 7th Triennial Meeting, Copenhagen, 1984, p. 84.15.6 – 84.15.11.



$$(NH_4)_2SO_4 + Ba(OH)_2 = BaSO_4 + 2NH_3 + H_2O$$

15.3. Hidrogen carbonat de amoniu

Hidrogenul carbonat de amoniu (**dicarbonat de amoniu**) - NH_4HCO_3 - este o pulbere albă, higroscopică, incompatibilă cu alcali, nitrați, nitriți. Se descompune termic, începând de la 40 °C. Solubilitatea în apă la 20 °C este de 220 g/l.

Se folosește pentru curățirea picturilor murale în frescă (rețeta AB57), ca și carbonatul de amoniu.

15.4. Hidrogen carbonat de sodiu

Hidrogenul carbonat de sodiu (**dicarbonat de sodiu**) - **$NaHCO_3$** - este o pulbere albă, solubilă în apă cu o reacție slab bazică (pH 8,1 - 8,4 pentru o soluție apoasă 5% la 20 °C), insolubilă în alcool. Apare ca ingredient în rețete de curățirea picturilor murale (rețeta AB 57). Datorită imposibilității eliminării totale prin spălarea ulterioară cu apă, se recomandă renunțarea la folosirea dicarbonatului de sodiu la curățirea picturilor murale, pentru a evita apariția eflorescențelor. Se folosește pentru neutralizarea arsurilor provocate de acizi.

15.5. Hidroxid de bariu

Hidroxidul de bariu - **$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$** - este o pulbere albă, ce se carbonatează cu ușurință la aer. Din această cauză se păstrează în flacoane de sticlă bine închise. Produsul comercial conține și carbonat de bariu, în proporție variabilă, în funcție de etanșeitatea ambalajului. Solubilitatea în apă este 56 g/l.

Fiind un produs foarte toxic (CMA 0,5 mg/m^3) și caustic se manipulează cu atenție, cu material de protecție adecvat și se evită inhalarea substanței.

Se folosește pentru blocarea ionului SO_4^{2-} (v. cap. 15.2.), pentru efectul consolidant pe care îl produce pentru tencuieli, și în mod special pentru refacerea coeziunii straturilor de culoare în frescă, în curs de exfoliere. Ca agent purtător se folosește pasta de celuloză. Aplicarea se face după o tehnologie ce trebuie riguros respectată, pentru ca rezultatul tratamentului să fie bun[2].

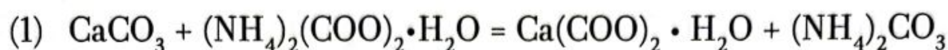
15.6. Oxalat de amoniu

Oxalatul de amoniu - $(NH_4)_2(COO)_2 \cdot H_2O$ - este o pulbere albă, cristalizată, solubilă în apă (coeficientul de solubilitate este 4,4 g sare anhidră în 100 g apă, la 20 °C). Se descompune în mediu alcalin, degajând amoniac.

---

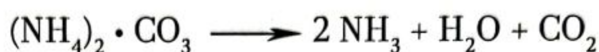
[2] Detalii tehnice privind aplicarea tratamentului cu hidroxid de bariu sunt date de Oliviu Boldura în *Pictura Murală din Nordul Moldovei, Modificări Estetice și Restaurare*, Editura Accent Print, Suceava, 2007, pp. 303-310.

Produce un efect consolidant asupra picturilor murale în frescă, prin reacția sa cu carbonatul de calciu:



$$(1)\quad CaCO_3 + (NH_4)_2(COO)_2 \cdot H_2O = Ca(COO)_2 \cdot H_2O + (NH_4)_2CO_3$$

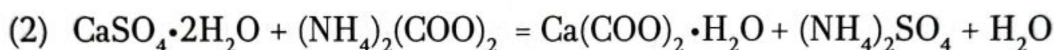
Carbonatul de amoniu rezultat din reacție, se descompune în amoniac, dioxid de carbon și apă, conform reacției de mai jos:



$$(NH_4)_2 \cdot CO_3 \longrightarrow 2\,NH_3 + H_2O + CO_2$$

Deoarece oxalatul de calciu format este insolubil în apă, mai insolubil decât carbonatul de calciu sau sulfatul de calciu[3], devine un factor consolidant, o patină artificială[4]. Oxalatul de calciu este insolubil în acid acetic, solubil în acizi tari.

Tratarea picturilor murale cu oxalatul de amoniu are și un efect de desulfatare asupra gipsului din intonaco, după reacția:



$$(2)\quad CaSO_4 \cdot 2H_2O + (NH_4)_2(COO)_2 = Ca(COO)_2 \cdot H_2O + (NH_4)_2SO_4 + H_2O$$

Gipsul fiind mult mai solubil în apă decât carbonatul de calciu, reacția (2) va produce o cantitate mult mai mare de oxalat de calciu decât reacția (1).

Oxalatul de amoniu, la un pH neutru, poate concura hidroxidul de bariu în problema rezolvării desulfatării.

În urma tratamentelor cu oxalat de amoniu se produce o creștere a rezistenței la medii acide a suprafețelor respective. Nu se produc modificări cromatice sau de luciu. Totodată se produce și o micșorare a porozității superficiale, fără efecte secundare neplăcute și fără a afecta caracteristicile hidrofile naturale ale picturii.[5]

Oxalatul de amoniu, fiind o sare a acidului oxalic, este toxic.

---

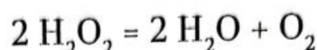
[3] Solubilitatea în apă la 20 °C, exprimată în $g/100 \cdot 10^{-3}$, este următoarea: $C_2O_4Ca \cdot H_2O = 0{,}57$; $CaCO_3 = 1{,}4$, $CaSO_4 \cdot 2H_2O = 203{,}6$.

[4] Studiile și analizele fizico-chimice efectuate de Previde Massara E.și Perego G., (*Study of the Colourings of the St. Peter's Façade (Vatican)*, în Proceedings of the 9th International Congres on Deterioration and Conservation of Stone, Venice, June 19-24, 2000, p. 425) asupra patinelor observate pe fațadele bisericii Sf. Petru din Vatican, au stabilit prezența oxalatului de calciu în toate probele analizate. Teoria originii „naturale" atribuie formarea oxalatului de calciu acțiunii microorganismelor care sunt capabile să-l producă din gazele atmosferice. Teoria originii „artificiale" consideră patina ca „produs al transformărilor straturilor superficiale aplicate pe piatră în scopuri estetice sau de protecție". Componenții organici din caseină, gumă arabică etc. sunt degradați microbiologic la acid oxalic. Pentru protecția picturilor murale cu patine artificiale de oxalat de calciu, vezi și Matteini, M., Moles, A., Giovannoni, S., *Un sistemo protetivo minerale per le murali a base di calcio ossalato: proposta di un metodo e verifiche analitiche*, în O.P.D. - Rivista dell Opificio delle Pietre Dure e Laboratori di Restaura di Firenze, 6,1994, Centro Di. p. 7 - 15 și Lanterna, G. și colaboratorii, *Mineral inorganic treatmentfor the conservation of calcareous artefacts*, în Proceedings Of the 9th International Congres on deterioration and conservation of stone, Venice, June 19-24 , 2000, p. 387.

[5] Detalii tehnice privind aplicarea tratamentului cu oxalat de amoniu sunt date de Oliviu Boldura în op. cit., pp. 311 – 312.

15.7. Peroxid de hidrogen

Peroxidul de hidrogen (*perhidrol*) este o substanță ce conține gruparea peroxo, - O - O - . Soluțiile curente de perhidrol au o concentrație de 30%[6]. În farmacii se comercializează soluții de 3% sub denumirea de *apă oxigenată*. Este solubil în apă, eter. Are tendința de a se descompune în apă și oxigen:



$$2\,H_2O_2 = 2\,H_2O + O_2$$

Soluțiile apoase pot fi conservate mai mult timp la temperaturi scăzute. La fierbere se descompun repede. Soluțiile concentrate (sau produsul pur) se pot descompune violent producând explozii. Descompunerea este accelerată de unele substanțe și de *catalază* (o enzimă produsă de celulele vii ale animalelor și plantelor). Alcalii (chiar cele din sticla obișnuită) descompun apa oxigenată. Din această cauză ea se păstrează în flacoane de plastic.

Apa oxigenată este un agent oxidant puternic. Multe substanțe organice sunt oxidate de apa oxigenată, proprietate pe care se bazează folosirea soluțiilor diluate pentru decolorarea și albirea textilelor, părului, etc. Soluțiile concentrate produc arsuri pe piele. Se folosește în restaurare pentru regenerarea culorii albe a pigmentului alb de plumb, alterat în sulfură de plumb. De asemenea, se utilizează pentru regenerarea albului de plumb alterat în dioxid de plumb în pictura murală (v. pigmentul alb de plumb, Partea a II-a, cap. 3.10.2.2).

Produsul comercializat sub numele de *Perogen* este un aduct[7] solid și stabil al ureei cu apa oxigenată. O tabletă de Perogen de 1 g este echivalentă cu 0,3 g apă oxigenată. Conform prospectului, tableta mai conține 0,01 g de acid citric. Prin dizolvarea în apă aductul se descompune în componente, iar soluția trebuie folosită imediat.

15.8. Preventol R 80

Preventol R80 (perhidrol, apă oxigenată) - H_2O_2 - este o substanță antiseptică lichidă (bactericidă și fungicidă) cu spectru larg de acțiune, folosită în restaurare pentru combaterea fungilor (mucegaiurilor), a lichenilor sau a algelor.

Din punct de vedere chimic, este un preparat tensioactiv de tip cationic, o soluție 80% de clorură de alchil-benzil-dimetil-amoniu. PH-ul unei soluții 1% în apă distilată este 7 - 8.

Pentru tratamente la picturi murale se folosesc, de obicei, soluții diluate (3 - 4% substanță activă), după recomandarea biologului ce prescrie și urmărește tratamentul.

Cu mult succes s-a folosit în restaurare produsul Sintosept QR 15, o substanță antiseptică (bactericidă și fungicidă) ce conținea 15% substanță activă, obținută din Preventol R.

---

[6] Concentrația maximă fabricată de perhidrol este de 60%.

[7] Un aduct este o combinație interstițială caracteristică pentru unele substanțe cristalizate, cum este ureea. În combinațiile de incluziune, ureea formează o rețea cristalină cu simetria unei prisme hexagonale care prezintă un gol sub forma unui canal, gol în care se includ substanțe cu molecule liniare, atrase de pereții canalului prin forțe Van der Waals. Aducții nu sunt compuși chimici.

15.9. Syton

Sytonul este o dispersie coloidală, ușor opalescentă sau alb-lăptoasă, de silice (SiO_2), un produs inert din punct de vedere chimic. Se comercializează într-o gamă variată de dimensiuni ale particulelor de silice (între 25 și 125 nm) și concentrații (15 - 50%). Sytonul X30, caracterizat prin particule foarte fine (25 nm), se poate folosi ca liant al culorilor. În emulsie apoasă el formează o peliculă protectoare, care umple porii microscopici ai suprafețelor tratate împiedicând depunerea murdăriei și a prafului. Sytonul are și un efect de întărire și fixare a suprafețelor tratate.

Este compatibil cu solvenții solubili în apă (alcool etilic, acetonă, etc), cu agenți activi de suprafață (anionici și neionici). Agenții cationici (sărurile cuaternare de amoniu) precipită silicea. De asemenea este compatibil cu amoniacul și aminele, cu copolimerii acrilici și acizii solubili în apă (în afara acidului fluorhidric). Electroliții îl precipită, ca și mediile puternic alcaline (pH >10,5).

Alte caracteristici tehnice ale sytonul X 30 sunt următoarele: SiO_2/Na_2O = 88; Na_2O% = 0,34; SiO_2% = 30; vâscozitate 5,5 cp la 20 °C.

15.10. Silice micronizată

Este o pulbere foarte fină, albă, amorfă și inertă, de dioxid de siliciu pur, obținută prin pirohidroliza compușilor siliconici. Produsul este neporos, are o suprafață a particulelor de 150 m^2/g și este hidrofil. Se folosește pentru opacizarea unor verniuri, iar în rășini se adaugă ca agent de îngroșare și pentru ameliorarea proprietăților tixotrope. Manipularea se efectuează cu măsuri de protecție adecvate, pentru a nu inhala pulberea.

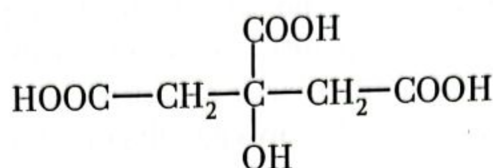
15.11 Substanțe complexante (agenți de chelare)

În procesul de restaurare a picturilor sunt operații care necesită îndepărtarea unor ioni metalici (de obicei Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{2+}) ce deranjează bunul mers al acestor operații. Pentru a preîntâmpina acțiunea nedorită a acestor ioni, s-a recurs la folosirea unor reactivi chimici organici care, prin posibilitatea lor de a forma legături coordinative asemănătoare compușilor anorganici (v. Partea I, cap. 1.3) cu ionii metalici, dau naștere unor combinații complexe coordinative, stabile, numite chelați (complecși interni), care scot ionii metalici din activitate, favorizând buna desfășurare a operațiilor de restaurare preconizate. Dintre reactivii chimici cu proprietăți complexante care pot fi folosiți în domeniul restaurării picturilor, cei mai utilizați sunt acidul citric, sărurile sale de amoniu (triamonium citrat) și de sodiu (di- și trinatrium citrat), precum și sarea disodică a acidului etilendiamintetraacetic.

Agenții de complexare lucrează pe un anumit interval de pH, caracteristic pentru fiecare substanță. Pentru folosirea lor în operații de curățire a picturilor în ulei, domeniul de pH variază între 5,5 și 8,5, pictura în ulei fiind afectată de valori mai mari ale pH-ului. Folosirea agenților chelatici în rețetele de curățare a picturilor murale trebuie făcută cu prudență, deoarece există riscul interacțiunii cu unii pigmenți sau

cu liantul, cum este cazul picturii în frescă.

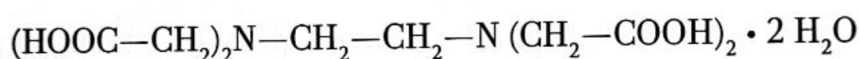
Acidul citric și *citrații* s-au impus în operațiile de curățire și de eliminare a depozitelor de praf și săruri aderente de pe picturi în ulei[8]. Se consideră că triamonium citrat are o activitate foarte specifică pentru îndepărtarea straturilor de praf rezidual de pe picturile în ulei, verniul nefiind afectat.



Acid citric

Citrații de sodiu și amoniu se folosesc ca agenți de chelare și în rețetele de preparare a salivei artificiale.

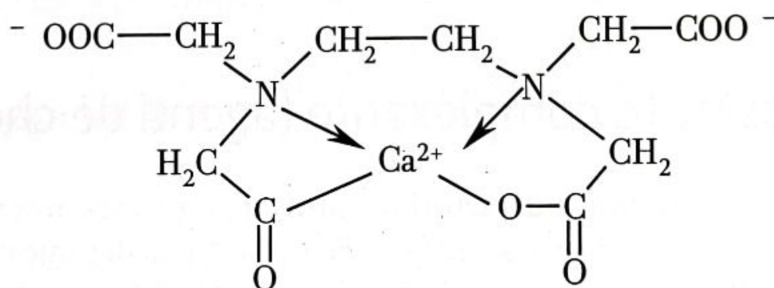
Acidul etilendiamintetraacetic (EDTA) și sarea sa disodică (cunoscută și sub numele de *complexon III*) se folosește cu precădere pentru complexarea ionilor de calciu și de magneziu (în soluții alcaline), cu care formează combinații complexe stabile. Se recomandă pentru curățirea unor picturi și a pietrei, în amestec cu carbonat de amoniu.



$$(HOOC-CH_2)_2N-CH_2-CH_2-N(CH_2-COOH)_2 \cdot 2\,H_2O$$

Acidul etilendiamintetraacetc

Un complex de sare de calciu are formula de mai jos:



[8] Alan Phenix și Aviva Burnstock în articolul lor intitulat *The Removal of Surface Dirt on Paintings with Cheleting Agents*, publicat în *The Conservator*, 16, 1992, p. 28 – 37, citează îndepărtarea depozitelor de praf aderent de pe o pictură decorativă în ulei pe hârtie, cu rezultate bune, folosind o soluție de EDTA 5% (sare disodică) și citrat disodic. De asemenea, rezultate bune au fost obținute la îndepărtarea unui strat cenușiu de pe suprafața unei lucrări în ulei de Turner.

Capitolul 16

Poluarea chimică a aerului. Alterări produse operelor de artă.

În urma dezvoltării vertiginoase a industriei și mijloacelor de transport, ca rezultat al necesităților civilizației moderne, au apărut o serie de factori ce modifică condițiile de mediu ambiant, exercitând o acțiune nocivă atât asupra ființelor, cât și a bunurilor materiale.

Acțiunea acestor factori (de natură fizică, chimică sau biologică) asupra mediului este cunoscută astăzi sub denumirea de *poluare*.

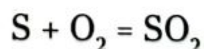
Operele de artă plastică, monumentele de arhitectură și alte bunuri culturale sunt supuse în decursul timpului acțiunii acestor factori, rezultatul fiind astăzi foarte evident. Ornamente, sculpturi, picturi murale exterioare ce împodobesc fațadele multor clădiri, expuse în zone poluate, sunt înnegrite sau chiar desfigurate prin depunerea smogului și prin corodarea pietrei calcaroase și a tencuielilor. Aceste degradări sunt atribuite fenomenelor favorizate sau determinate de atmosfera înconjurătoare.

În atmosferă există două categorii importante de constituenți: naturali și artificiali[1]. Printre constituenții naturali ai atmosferei[2] se numără și cei care se găsesc ocazional, cum sunt praful sau cristale de NaCl (antrenate de apele marine). În cea de a doua categorie intră produsele care se formează datorită activității industriale și care produc alterări fizico-chimice ale operelor de artă (categoria poluanților chimici pe care îi vom prezenta în cele ce urmează).

În condiții normale, în timp, operele de artă suferă unele alterări care afectează în special aspectul lor. Acestea sunt cunoscute sub numele de *patină*. Modificările produse datorită poluării atmosferei nu sunt patine, deoarece ele au loc în urma acțiunii anormale a mediului înconjurător care determină o serie de modificări fizico-chimice.

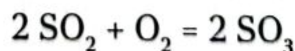
Principalii poluatori chimici din atmosferă sunt: dioxidul de sulf, hidrogenul sulfurat, ozonul, oxizii de azot, amoniacul, dioxidul de carbon, aerosolii.

Dioxidul de sulf (SO_2). Poluarea cu dioxid de sulf este specifică zonelor industriale și orașelor mari unde consumul combustibililor solizi este ridicat. Dintre toate industriile, industria siderurgică este poluatorul cel mai important cu dioxid de sulf, oxizi de azot și pulberi. Cantități apreciabile de sulf conțin combustibilii solizi, cărbunii (între 1 și 5 %, în funcție de tipul cărbunelui). Prin arderea sulfului în aer se produce dioxid de sulf:



$$S + O_2 = SO_2$$

În continuare, dioxidul de sulf se oxidează la trioxid de sulf:



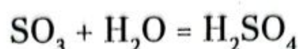
$$2\,SO_2 + O_2 = 2\,SO_3$$

---

[1] Scipioni, A., *L'azione dei componenti d'atmosfera sui materiali di valore artistico*, International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Venice, 1968

[2] Aerul provenind dintr-o atmosferă pură (nepoluat) este un amestec de gaze cu următoarea compoziție chimică, exprimată în % volum: azot 78,08, oxigen 20,95, argon 0,932, dioxid de carbon 0,03, gaze nobile < 0,01.

Elementul determinant al acțiunii agresive a acestor factori îl constituie umiditatea atmosferică ce formează perdele apoase de condens pe obiecte, pentru că favorizează producerea acidului sulfuric:

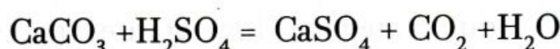


$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$

Convertirea dioxidului de sulf în acid sulfuric se poate face (după Garry Thomson[3]) prin:

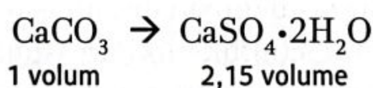
- oxidare catalitică în materiile absorbante de umiditate (hârtie, textile);
- oxidare catalitică în picăturile de apă;
- foto-oxidare în fază gazoasă.

Catalizatorii reacțiilor de oxidare sunt urmele de ioni ferici din atmosferă (Fe^{3+}). Acidul sulfuric este principalul constituent al ploilor acide din atmosferă. Ionul SO_4^{2-} are cel mai important rol în reducerea pH-ului aerului, la valori cuprinse între 4 și 5. El este responsabil de distrugerea pietrei calcaroase, a tencuielilor, prin formarea crustelor de sulfat de calciu (gips, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$).



$$CaCO_3 + H_2SO_4 = CaSO_4 + CO_2 + H_2O$$

Pe picturile murale se observă cu ușurință formarea gipsului încă din stadiul incipient al voalurilor de eflorescențe[4], procesul continuând până la acoperirea totală a picturilor. Ca urmare a formării gipsului, pe suprafața picturilor[5] se produc exfolieri și pulverizări ale culorilor, atât prin descompunerea liantului acestora (carbonatul de calciu, în cazul picturii în frescă), cât și ca rezultat al cristalizării sulfatului de calciu în ghips. Carbonatul de calciu ($CaCO_3$ liant al pigmenților) trece în sulfat de calciu ($CaSO_4$) cu o mărire de volum de 1,33 ori. Prin formarea gipsului (sulfat de calciu cristalizat cu 2 molecule de apă), variația de volum este și mai mare, de 2,15 ori, favorizând procesul de exfoliere:



$$\underset{\text{1 volum}}{CaCO_3} \rightarrow \underset{\text{2,15 volume}}{CaSO_4 \cdot 2H_2O}$$

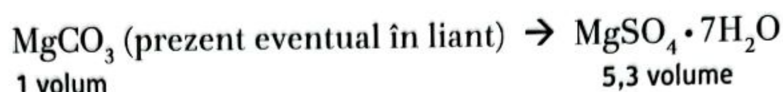
---

[3] Thomson, G., *Air Pollution – A review for Conservation Chemists*, Studies in Conservation, (1965), 10 (4), p. 147 - 167

[4] În literatura de specialitate se citează cazul voalurilor de sulfat de calciu apărute pe fresca lui Giotto din Capele Scrovegni din Padova, din cauza poluării mari din acest oraș industrial - Edward V. Sayre, Lawrance J. Majevski, *Studies for the preservation of the frescoes by Giotto in the Scrovegni Chapel at Padua*. II. Technical investigation of the paintings, in Studies in Conservation, (1963), 2 (8), 42 - 54.

[5] Cauzele apariției eflorescențelor de gips ce se observă pe picturile murale sunt multiple. În afara poluării, cele mai importante cauze sunt:
- migrarea umidității de capilaritate din sol în ziduri, cu antrenarea gipsului existent în tencuieli;
- infiltrațiile de apă la bolțile de cărămidă prin acoperișuri defecte;
- umiditatea de condens care dizolvă și antrenează gipsul din tencuielile de var;
- suprabetonarea bolților și folosirea cimentului în tencuielile interioare sau exterioare;
- procesele de biodeteriorare, prin oxidarea H_2S la acid sulfuric în prezența unor bacterii sulfoxidante.

În cazul carbonatului de magneziu, prezent deseori ca impuritate în calcarul din care se prepară varul (în proporții mici), creșterea în volum este și mai mare (de 5,3 ori):



$$MgCO_3 \text{ (prezent eventual în liant)} \rightarrow MgSO_4 \cdot 7H_2O$$

1 volum — 5,3 volume

Fațadele exterioare sunt supuse cel mai mult acțiunii poluante a dioxidului de sulf, prin atacarea tencuielilor și a elementelor decorative, inclusiv a celor pictate.

Picturile interioare nu sunt nici ele scutite de acțiunea SO_2, după cum se poate observa din prezentarea anterioară a cazului picturilor de la Capela Scrovegni din Padova.

Mediul acid produs de dioxidul de sulf acționează și asupra pigmenților pe bază de carbonați (ceruza, albul de var, azuritul, malachitul) sau sulfuri (ultramarin, lapis lazuli), pe care îi descompune. Procesul de degradare este mai accentuat în cazul tehnicilor de pictură cu lianți dispersați sau solubili în apă.

Acidul sulfuric rezultat în urma procesului de poluare afectează și alte materiale: celulozice (hârtia și bumbacul), pielea și metalele. Umiditatea relativă a aerului joacă un rol important în acest proces.

O creștere a concentrației factorilor agresivi s-a observat în special iarna, când se consumă mai mult combustibil.

Hidrogenul sulfurat (H_2S) este un alt gaz ce poluează atmosfera, într-o măsură mai mică decât SO_2. Prezența acestui gaz se face mai ușor simțită datorită efectelor sale, cum sunt reacțiile de înnegrire a pigmenților pe bază de plumb (ceruza, miniul) sau a obiectelor de argint, de cupru și a aliajelor lor, prin formarea sulfurilor respective (Ag_2S, CuS). Albul de plumb (ceruza), unul din pigmenții folosiți în trecut foarte mult în pictura în ulei sau tempera, este cel mai afectat, prin formarea sulfurii de plumb (PbS). Icoanele din argint și alte obiecte din argint sunt afectate, de asemenea, de hidrogenul sulfurat.

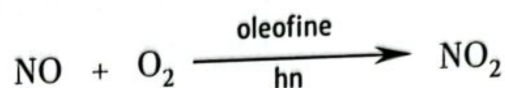
Una din sursele de hidrogen sulfurat din muzee o constituie cauciucul vulcanizat din garniturile de etanșare a vitrinelor, capabil de a degaja în timp suficient de mulți compuși cu sulf, înnegrind astfel picturi și unele obiecte metalice. Cele mai sensibile la acțiunea hidrogenului sulfurat sunt picturile executate în lianți apoși, ca de exemplu: fresca, acuarelele, tempera. Se semnalează, de asemenea, posibilitatea transformării H_2S prin intermediul bacteriilor sulfoxidante, în acid sulfuric, cu consecințele binecunoscute. Un asemenea fenomen s-a observat la biserica Mânăstirii Cozia[6], în apropierea căreia se găsesc izvoare sulfuroase, responsabile de producerea eflorescențelor de gips pe pictura murală.

În categoria agenților de poluare, în special pentru obiectele de muzeu, intră și **ozonul** (O_3) ca de altfel și precursorul său, **dioxidul de azot** (NO_2). Aceste gaze se formează în atmosfera orașelor, ca urmare a numărului mare de automobile. Ozonul se formează și în straturile superioare ale atmosferei (la cca. 25 km înălțime), prin acțiunea razelor ultraviolete asupra oxigenului. Gazele de eșapament conțin, printre altele, oxid de azot (NO) și materii organice gazoase, în special hidrocarburi nesaturate

---

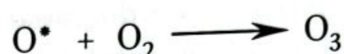
[6] Istudor, I., Lazăr, I., Ioniță, I., Dumitru, L., *Unele considerații asupra fenomenului de eflorescență a picturilor murale*, în Buletinul Monumentelor Istorice, (1976), XLV(2), 86 - 89.

(olefine). După Garry Thomson[7] reacțiile care au loc sunt următoarele. În prezența radiațiilor luminoase (hν) și a olefinelor, oxidul de azot reacționează cu oxigenul din aer trecând în dioxid de azot.

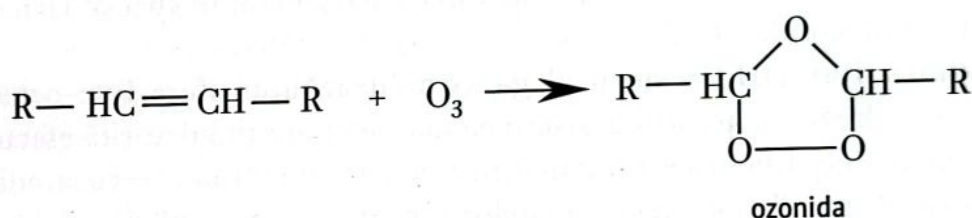


În continuare dioxidul de azot se descompune în prezența luminii, în NO și oxigen activ (oxigen singlet, O•), care reacționează instantaneu cu molecule de oxigen pentru a forma ozonul:





Ozonul are acțiune specifică asupra combinațiilor organice. Cu substanțele organice nesaturate (coloranți, rășini naturale) formează ozonide, care se descompun ulterior:



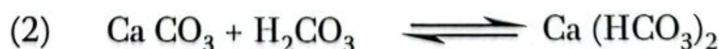
Cauciucul este foarte sensibil la ozon ca de altfel toate substanțele organice nesaturate. Ozonul atacă rășinile naturale din verniuri, polimerii hidrocarburilor nesaturate, obiectele din celuloză în prezența umidității, decolorează coloranții organici. Filtrele electrostatice produc ozon și de aceea nu sunt recomandate spre a fi instalate în muzee.

Amoniacul (NH_3) se găsește în aer în cantități mici. El se formează în natură, în urma procesului de putrezire a plantelor și animalelor. În acest proces bacteriile de desaminare transformă azotul din proteine în amoniac. Amoniacul este răspunzător de producerea sulfatului de amoniu pe pereți și pe verniurile tablourilor, ca urmare a combinării sale cu urmele de acid sulfuric din atmosfera poluată cu SO_2.

Dioxidul de carbon (CO_2) are un rol distructiv, care se limitează la rocile calcaroase și la tencuielile pe bază de mortare de var. Dizolvat în apa de ploaie produce acidul carbonic, acid implicat în procesul de coroziune al materialelor calcaroase:



Acidul carbonic acționează asupra carbonatului de calciu pe care îl transformă în dicarbonat de calciu, solubil:



[7] Thomson, G., op. cit., p. 156.

Acest proces este responsabil de producerea eflorescenţelor de carbonat de calciu pe picturile murale. Fenomenul se observă cu precădere în lăcaşurile de cult de mici dimensiuni unde concentraţia în CO_2 poate creşte mai repede decât în altele cu volum mai mare, în perioada de oficiere a slujbelor (sau când numărul vizitatorilor este mare). În aceste condiţii, umiditatea relativă a aerului creşte, probabilitatea atingerii punctului de rouă fiind foarte mare. Umiditatea de condens produsă cu această ocazie, saturată cu dioxidul de carbon (din expiraţia oamenilor, ca de altfel şi din arderea lumânărilor) este absorbită în tencuieli şi dizolvă carbonatul de calciu. Când umiditatea relativă din încăperea respectivă scade (la aerisire, de exemplu), soluţia de dicarbonat migrează către suprafaţă, apa se evaporă, iar dicarbonatul de calciu se descompune. Are loc reacţia (2) în sens invers, cu formarea carbonatului de calciu, care rămâne pe suprafaţă sub forma unui voal alb, aderent (fenomen microcarstic) sau sub forma unor mici pete albicioase. Repetarea fenomenului de adsobţie şi desorbţie a umidităţii încărcate cu CO_2, pe o perioadă mai lungă de timp, face vizibilă eflorescenţa de carbonat de calciu.

Aerosolii sunt particule solide, de mici dimensiuni, suspendate în aer. Dimensiunile lor mici, cuprinse între 0,005 µm şi 10 µm, le asigură o stabilitate mare în aer. În contact cu suprafeţe solide aceste particule se depun într-un strat aderent de grosimi ce pot atinge chiar 10 - 15 mm. În prezenţa umidităţii, stratul devine mai compact şi are o culoare neagră cenuşie, formând aşa-numitul *smog* caracteristic oraşelor industriale. Prezenţa smogului deranjează în primul rând estetic, dând un aspect sumbru clădirilor şi monumentelor de artă plastică expuse la exterior. El este format din particule de cărbune (funingine), substanţe minerale (praf, gips), resturi organice în descompunere. Acţiunile agresive ale smogului sunt favorizate de ceaţa care formează perdele apoase de condens.

Funinginea, care se depune pe diferite materiale, rezultă în urma arderii incomplete a combustibililor. Ea este formată din particule fine de cărbune (fum), dotate cu capacităţi mari de adsorbţie. Reţinând gaze, vapori de apă şi alţi factori nocivi din atmosferă, funinginea acţionează distructiv asupra materialelor pe care se depune, permiţând dezvoltarea unor microorganisme şi apariţia unor procese de biodegradare.

Începând din a doua jumătate a secolului al XIX-lea, odată cu dezvoltarea industriei petroliere care a dus la înlocuirea cerii de albine folosite la fabricarea lumânărilor, cu ceara petrolieră (cerezină, parafină, mai puţin rafinate) picturile murale din interiorul multor lăcaşuri de cult au fost acoperite de un strat negru, format din funingine şi gudroane. Gudroanele provin din descompunerea parţială a cerii, volatilizarea şi depunerea particulelor respective. Ele se prezintă ca o masă solidă, neagră, lucioasă, compusă din particule de carbon şi substanţe nepolare cu structură complexă, bogate în carbon, cu mase moleculare mari, solubile în hidrocarburi aromatice. Picturile respective devin deseori ilizibile. Funinginea se depune cu uşurinţă pe pereţii reci, în porii şi fisurile tencuielilor. Îndepărtarea acestor depuneri reprezintă o traumă pentru pictură, astfel că operaţiunea respectivă nu se poate repeta prea des. De aceea, măsurile de prevenire ce trebuie luate sunt deosebit de importante.

O altă sursă de poluare, mai limitată şi de interes local, se referă la *aerosolii degajaţi din beton*. Aceştia au atras atenţia specialiştilor, deoarece s-a observat că în localurile de muzeu proaspăt construite, alcalinitatea atmosferică este mai mare

decât cea normală. Acest fapt este cauzat de emanațiile de săruri alcaline din cimentul folosit la prepararea betonului. Compoziția lor este apropiată de cea a cimentului Portland[8]. Alcalinitatea aerosolilor conduce la îngălbenirea prematură a peliculelor de ulei de in și produce modificări de culoare asupra pigmenților sensibili la alcali. Se menționează, în special, cele ale miniului de plumb, masicotului și multor pigmenți moderni. Ocrul, azuritul, malachitul, prezintă mici schimbări. Măsurarea alcalinității[9] atmosferei respective este necesară pentru a preveni eventuale alterări posibile prin luarea măsurilor de protecție ce se impun.

În cele de mai sus au fost prezentate efectele produse de constituenții artificiali din atmosferă. Nu s-a discutat decât tangențial acțiunea factorilor agresivi naturali, cum sunt praful, apa, oxigenul sau atmosfera salină, care produc la rândul lor alterări importante.

Deoarece mulți dintre factorii care acționează agresiv asupra bunurilor materiale sunt considerați nocivi și pentru oameni, s-au determinat limite de toleranță pentru organismul uman. Dacă organismul uman poate tolera compușii agresivi absorbiți (între anumite limite), în ceea ce privește obiectele materiale oricare ar fi concentrația factorilor agresivi, aceasta se dovedește a fi dăunătoare[10]. Chiar la concentrații mici, acționând pe o perioadă mai lungă de timp, factorii agresivi pot produce aceleași efecte la care se ajunge într-o perioadă scurtă la concentrații mai mari. Teoria limitelor de toleranță recomandate pentru oameni nu se poate aplica în cazul bunurilor materiale.

---

[8] Toishi, K., Kenjo, T., *Some Aspects of the Conservation of Works of Art in Buildings of New Concrete*, Studies in Conservation, (1975) 20, 118 - 122; Kenzo Toishi, *Note sur les dangers de la formation d'aérosols issus du béton frais dans les musées*, Laboratoire de Recherche des Musées de France, Annales, (1975), 42 - 44.

[9] Toishi, K., Kenjo, T., *A Simple Method of Measuring The Alcalinity of Air in New Concrete Buildings*. Studies in Conservation, (1968) 13, 213 – 214.

[10] Scipioni, Andrea, op. cit.

Capitolul 17

Eflorescențele în pictura murală

Dintre numeroasele degradări suferite de picturile murale, voalurile și crustele de săruri ce le estompează deranjează cel mai mult. Ele afectează atât aspectul cât și integritatea straturilor de culoare și se observă atât pe registrele inferioare cât și pe cele superioare de pictură. Numeroase sunt cazurile de picturi murale care, după înlăturarea eflorescențelor sunt de nerecuperat. Formarea lor se datorează migrării sărurilor solubile din tencuieli către suprafață, sub influența umidității ce pătrunde în pereți prin diferite căi. Fenomenul este cunoscut sub numele de *eflorescențe*. Pentru producerea lor trebuie să existe:

1. o sursă de săruri,
2. o sursă de umiditate,
3. un proces de evaporare a apei.

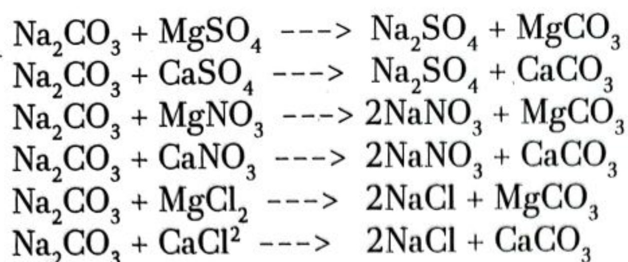
17.1. Săruri și surse de săruri

Intensitatea procesului de degradare depinde între altele și de natura sărurilor ce compun eflorescențele. Sărurile cel mai frecvent întâlnite sunt carbonați, sulfați, nitrați, cloruri de calciu, magneziu, sodiu și potasiu și oxalați. Întrucât aceste săruri provin și din poluarea atmosferică, procesul de formare a unora din ele este redat în cap. 16, Poluarea chimică a aerului.

Carbonații sunt reprezentați în majoritatea cazurilor de carbonatul de calciu, componenta principală a tencuielilor pe care se execută picturile. Este insolubil în apă dar migrarea lui devine posibilă prin dizolvarea în soluția de acid carbonic (H_2CO_3) ce se formează prin dizolvarea dioxidului de carbon în apa de ploaie sau în condensul apărut pe pereții unor încăperi (v. cap. 16, Poluarea chimică a aerului), dicarbonatul de calciu format migrează către suprafață unde se descompune, lăsând în urmă un voal alb aderent de carbonat de calciu.

Carbonatul de magneziu prezent în cantități mici în mortarele de var apare și el printre sărurile prezente în eflorescențe după un mecanism identic cu cel suferit de carbonatul de calciu.

Prezența carbonaților de sodiu și potasiu se constată în urma unor intervenții de restaurare cu mortare cu ciment portland (care conține puțin oxid de sodiu) sau din unele produse folosite la curățarea picturilor. Carbonații alcalini pot reacționa cu acidul sulfuric din ploile acide formând sulfații respectivi. Ei pot fi implicați și în reacții cu sulfații, nitrații sau clorurile de calciu și magneziu din pereți, cu formarea carbonaților de calciu și magneziu mai puțin solubili ce cristalizează mai ușor:



$$Na_2CO_3 + MgSO_4 \dashrightarrow Na_2SO_4 + MgCO_3$$
$$Na_2CO_3 + CaSO_4 \dashrightarrow Na_2SO_4 + CaCO_3$$
$$Na_2CO_3 + MgNO_3 \dashrightarrow 2NaNO_3 + MgCO_3$$
$$Na_2CO_3 + CaNO_3 \dashrightarrow 2NaNO_3 + CaCO_3$$
$$Na_2CO_3 + MgCl_2 \dashrightarrow 2NaCl + MgCO_3$$
$$Na_2CO_3 + CaCl^2 \dashrightarrow 2NaCl + CaCO_3$$

În mod asemănător reacționează și carbonatul de potasiu.

Solubilitatea în apă a carbonaților mai frecvent întâlniți în eflorescențe este redată în anexa nr. 8.

Nitrații își manifestă prezența în majoritatea eflorescențelor fiind foarte solubili în apă.

Solubilitatea în apă a nitraților mai importanți este redată în anexa 8.

De cele mai multe ori apar pe pereți, pe zonele cu infiltrații de apă (în partea superioară), sub forma unor cristale aciculare, voluminoase. Nitrații provin din diferite surse. Cea mai importantă sursă o constituie solul.

Aici nitrații se formează prin descompunerea materiilor organice, în special proteice, (animale și vegetale) prezente în sol. Substanțele proteice în prezența unor bacterii de *desaminare* se descompun cu formare de amoniac. În prezența *nitrozobacteriilor* amoniacul se oxidează la acid nitros (HNO_2) care se oxidează mai departe în prezența *nitrobacteriilor*, la acid nitric (HNO_3). Acesta, cu substanțe din sol produce nitrați (NO_3^-). Apele meteorice transportă nitrații ca și alte săruri solubile. prin capilaritate în ziduri, prezența lor fiind







Eflorescențe ce conțin cantități mari de gips și urme de nitrați. Degradări ale stratului de culoare pe zonele cu umiditate de infiltrație persistentă. Biserica Domnească din Târgoviște, naos.

observată pe zonele de „igrasie".

Tot în această ordine de idei trebuie subliniat ca sursă deloc de neglijat de substanțe proteice, prezența mormintelor lângă zidurile unor biserici.

O altă sursă de nitrați provine din azotul din aer. Sub influența descărcărilor electrice azotul se oxidează în oxizi de azot (NO și NO_2) care în prezența apei trec în acid nitros (HNO_2) și nitric (HNO_3). Acidul nitric preluat de apele de ploaie reacționează cu solul formând diverși nitrați (nitrat de calciu, de sodiu, de potasiu, de magneziu).

Altă sursă de nitrați provine de la folosirea acestora ca îngrășăminte agricole (nitrat de amoniu), procedeu ce s-a extins în ultimele decenii ale secolului trecut. Zidurile clădirilor existente în preajma acestor terenuri (de exemplu zidurile bisericilor) pot fi contaminate cu nitrații infiltrați din sol.

Sulfații reprezintă sărurile cele mai agresive din categoria eflorescențelor. Cel mai reprezentativ este sulfatul de calciu dihidrat, cunoscut sub numele de gips ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$). Alți sulfați




Nitrați recristalizați - zonă cu umiditate de capilaritate persistentă.

prezenți în cantități mai mici sunt: sulfatul de magneziu (Mg. $SO_4 \cdot 7H_2O$), de sodiu ($NaSO_4 \cdot 10\ H_2O$), sulfatul de potasiu (K_2SO_4), sulfatul de amoniu $(NH_4)_2SO_4$.

Sulfații sunt solubili în apă. Solubilitatea sulfaților mai des întâlniți este redată în anexa 8.

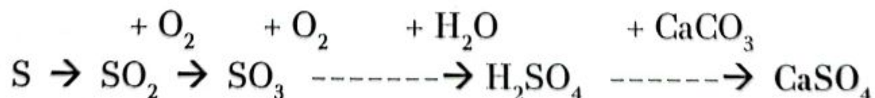
Agresivitatea lor se datorează solubilității în apă și faptului că pot avea diferite stări de hidratare, cristalizând în funcție de temperatura și umiditatea relativă a aerului. Diferitele stări de hidratare de caracterizează prin volume proprii ale cristalelor formate și afectează integritatea tencuielilor și a straturilor de culoare prin dezagregări și exfolieri, așa cum se observă pe zona inferioară a pereților cu igrasie.

Sulfații pot proveni:

- din sol și ape dure:

Cantități variabile de gjps se găsesc în sol și în apele de infiltrație (în funcție de proveniența ei). Apele dure conțin cantități mari de sulfați (gips).

- din materialele de construcție inițiale: varul, conține cantități variabile de gips ce provine din materia primă folosită (calcarul, piatra de var) și din procesul de ardere al pietrei de var. Vărăriile vechi foloseau la ardere numai lemne, mai târziu folosindu-se și cărbuni de pământ. Dacă arderea se face cu cărbuni de pământ ce conțin sulf, sulful se oxidează până la trioxidul de sulf care cu apa din atmosferă trece în acid sulfuric. Acidul reacționează cu calcarul producând sulfat de calciu (gips):



$$S \xrightarrow{+O_2} SO_2 \xrightarrow{+O_2} SO_3 \xrightarrow{+H_2O} H_2SO_4 \xrightarrow{+CaCO_3} CaSO_4$$

Celelalte materiale de construcție, nisipul, cărămizile, piatra, conțin cantități variabile de gips, după proveniență;

- din materiale noi folosite în restaurarea clădirilor vechi. Dintre acestea cimentul portland este cel mai mult folosit atât în mortare de zidărie și tencuieli, cât și la suprabetonarea bolților - acesta conține din fabricație câteva procente de gips

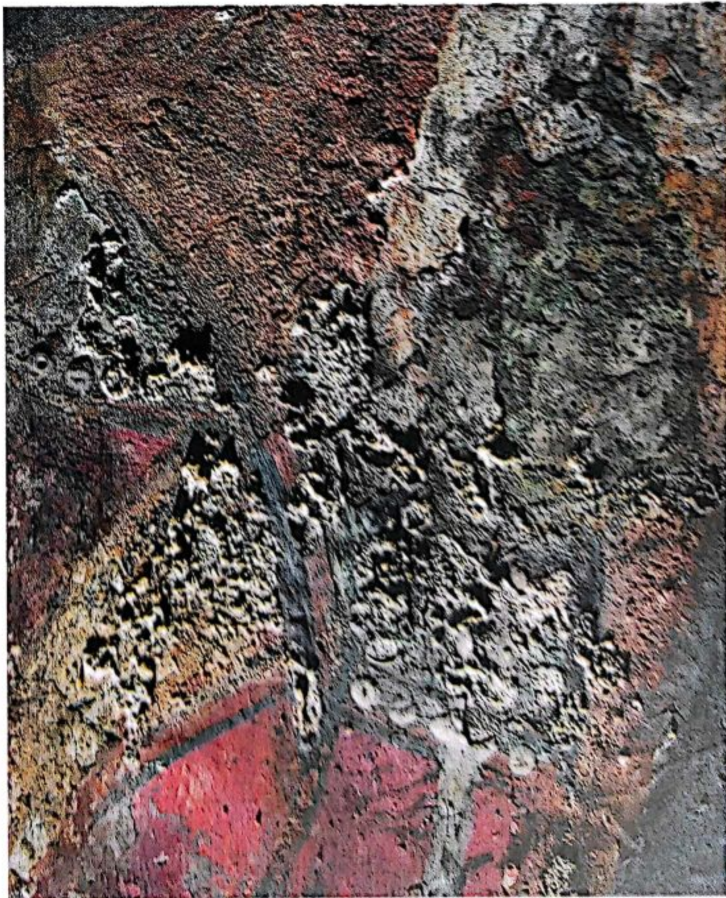
introdus în mod special ca regulator de priză. Sub influența umidității, gipsul migrează la suprafață producând degradările specifice observate pe bolțile bisericilor.

- **din poluarea chimică a mediului**: dioxidul de sulf provenit din arderea combustibililor fosili (cărbuni, produse petroliere) în special în orașele puternic industrializate produc ploi acide (după mecanismul arătat în cap. 16, Poluarea chimică). Acidul sulfuric rezultat reacționează cu carbonatul de calciu din tencuieli formând gips, cu o variație de volum de 2,15 ori. Cu urmele de amoniac din atmosferă se produce și sulfat de amoniu care se găsește uneori în eflorescențe. Efectele acestei poluări chimice se văd atât pe fațadele clădirilor, prin formarea crustelor negre majoritare din gips (cunoscute sub numele de „smog") cât și în interiorul acestora, printre altele producând eflorescențe pe picturile murale;

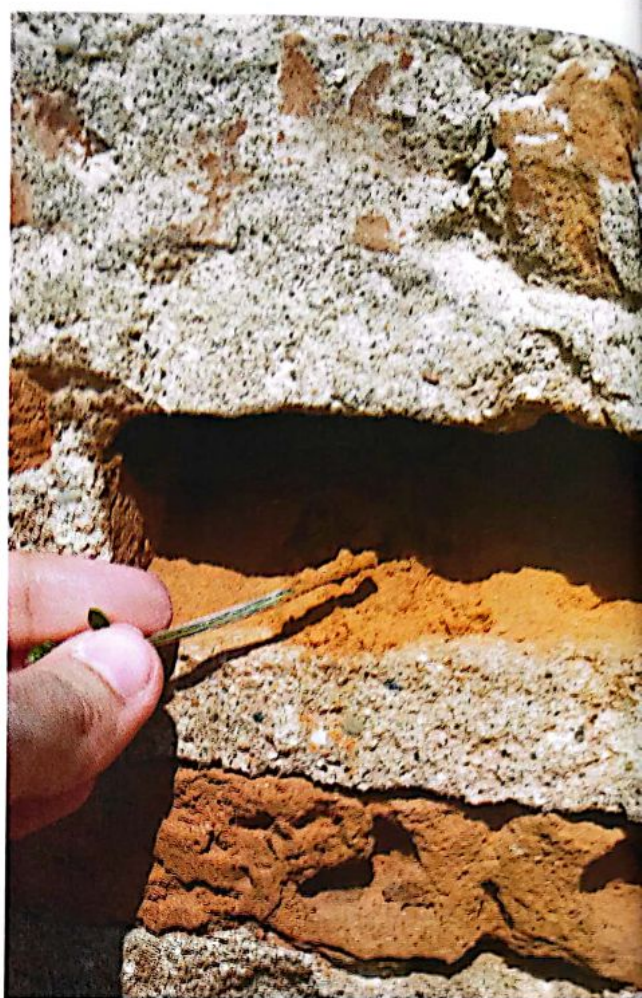
- **din poluarea biologică a mediului.** În podurile unor clădiri vechi sau a unor biserici se adună cantități mari de dejecții provenind de la păsări (lilieci, porumbei) bogate în substanțe proteice ce constituie o sursă importantă de azot și sulf legați organic. Aceste dejecții sunt metabolizate de microorganisme implicate în circuitul sulfului în natură. Bacterii sulfat reducătoare și bacterii sulfoxidante (din

Eflorescențe ce conțin sulfați și carbonați.
Aspectul unor suprafețe cu eflorescențe înainte de intervenția de conservare și după îndepărtarea depunerilor.









Degradări ale structurii de zidărie și ale straturilor suprapuse în zona cu umiditate de capilaritate persistentă. Stratul de culoare și suportul său s-au pierdut, cărămida este deosebit de friabilă.

genul tiobacillus) participă la mineralizarea sulfului organic și la formarea sulfaților (în special sulfat de calciu). Aceștia sunt antrenați de umiditatea de infiltrații sau condens, pe tavane, pe bolți sub forma unor voaluri sau cruste de eflorescențe (gips). După cum s-a arătat în cap. 16, Poluarea chimică, eflorescențele apărute pe pereții bisericii mânăstirii Cozia din jud. Vâlcea sunt formate din gips produs în urma oxidării hidrogenului sulfurat din atmosferă de către bacterii sulfoxidante[1].

Clorurile

În atmosfera din zonele limitrofe mărilor și oceanelor, aerosoli conțin cloruri, în special clorură de sodiu. Absorbția ei în pereți odată cu umezeala, nu influențează producerea eflorescențelor, dar poate contribui prin higroscopicitatea ei la degradările produse de alte săruri ce își modifică volumul în funcție de gradul de hidratare. Datorită solubilităților ridicate a clorurilor, ele migrează și se găsesc în partea superioară a zonelor cu umiditate de capilaritate.

---

[1] Istudor I., Lazăr I., Ioniță I., Dumitru.L., *Unele considerații asupra fenomenului de eflorescență a picturilor murale*, în Buletinul Monumentelor istorice, nr.2, 1982, p. 12-14 ; Lazăr I, *„Investigations on the presence and role of bacteria in deteriorated zones of Cozia monastery painting"* în Revue Roumaine de Biologie, tome 16, 1971, nr.6, p. 437-444.



Strat suport decoeziv în zone cu umiditate de capilaritate alimentată continuu.

Oxalații

Prezența oxalaților pe picturi murale a fost observată și analizată de cercetătorii italieni. Pentru proveniența lor vezi cap. 15.6, Oxalatul de amoniu.

17.2. Sursele de umiditate

Umiditatea constituie cea mai importantă cauză a degradărilor produse clădirilor și implicit picturilor murale. Sub influența umidității, adică a prezenței apei în elementele constitutive ale construcțiilor, apare o serie de degradări directe sau indirecte, apa jucând rolul esențial în favorizarea proceselor de degradare fizico-mecanică, chimică sau biologică a operelor de artă. Degradările directe sunt consecința imediată a prezenței apei în pereți și apar în urma unor procese fizico-mecanice cum ar fi îngheț-dezghețul.

Umiditatea ce antrenează sărurile solubile către suprafața de evaporare, provine din diferite surse care se grupează în:

- umiditate de capilaritate;
- umiditate de infiltrații;
- umiditate de condens.



Picturi murale exterioare după o ploaie de vară. Biserica mănăstirii Sucevița, fațada de nord.

Umiditatea de capilaritate[2] este cauzată de ascensiunea capilară a apei în ziduri prin fenomene de osmoză și electroosmoză și se întâlnește la construcțiile clădite din materiale poroase pe un sol umed lipsit de hidroizolație. Umiditatea de capilaritate (igrasia) se manifestă prin intensificarea culorii pe zona expusă, prin formarea de pete și eflorescențe. De asemenea după structura pereților și a tencuielii, mortarele se dezintegrează (se macerează), își pierd rezistența mecanică, devin friabile în urma cristalizării sărurilor antrenate de umiditate. Cauza umidității de capilaritate o constituie apa din sol care pătrunde prin fundații în zid, putând atinge înălțimi de câțiva metri. O contribuție importantă la ridicarea apei în ziduri o are existența trotuarelor etanșe în jurul clădirilor fără hidroizolație, precum și a pardoselilor etanșe din interiorul acestora.

Umiditatea de infiltrație. Apele meteorice se pot infiltra în ziduri prin acoperișuri și burlane defecte, terase insuficient izolate, etc. De asemenea, existența contra-pantelor terenului favorizează scurgerea apelor meteorice către ziduri și infiltrarea la fundații.

[2] Vezi și Cap. 1. 13, Migrarea umidității în medii poroase.

Umiditatea datorită ploii ce udă și spală tencuielile pe care cade, afectează fizico-mecanic straturile de culoare prin producerea eroziunilor și eflorescențelor. În urma acțiunii apelor de ploaie pe perioade mai lungi, apar pe tencuieli și procese de coroziune provocate de acidul carbonic din apa de ploaie ce dizolvă carbonatul de calciu afectând atât integritatea straturilor de culoare cât și a tencuielilor. Procesul este mai intens când streșinile protectoare sunt prea înguste. Lărgirea streașinilor la bisericile cu pictură exterioară din Bucovina s-a făcut pentru a preîntâmpina acțiunea distructivă directă a intemperiilor.

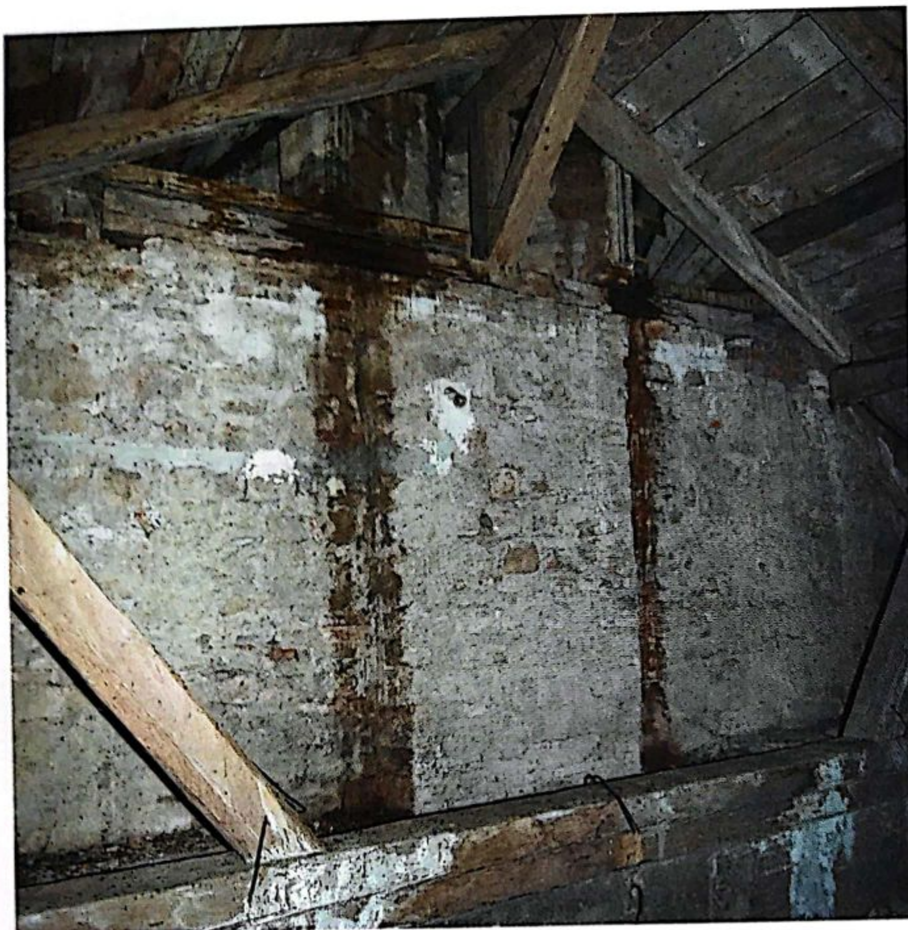
Umiditatea de condens. În clădirile vechi construite din ziduri groase precum și în unele clădiri moderne, se constată uneori existența unei umidități relative[3] mai ridicate decât la exterior. Această stare de lucruri se explică prin construcțiile masive ale acestor clădiri ce izolează termic atmosfera interioară de cea exterioară sau a altor cauze, ca igrasia sau umiditatea evaporată din sol. În afara acestor cauze legate de natura construcției, o creștere a umidității relative din sol are loc în unele lăcașuri de cult în zilele cu mulți vizitatori. Pe timp ploios umiditatea interioară se accentuează nu numai prin schimbul de aer prin uși și ferestre dar și prin evaporarea apei din îmbrăcămintea vizitatorilor. Se observă deseori apariția condensului pe pereții lăcașului respectiv, mai ales la deschiderea repetată a ușilor, când temperatura atmosferei interioare scade până la atingerea „punctului de rouă"[4]. De multe ori acest condens pe pereți se produce și datorită temperaturii mai scăzute a acestora în raport cu temperatura aerului din interior. Când temperatura pereților scade sub punctul de rouă, are loc un condens al umidității din aer pe pereți. Condiția necesară pentru a evita condensul pe pereții unei încăperi cu temperatura t_1 este ca temperatura pereților t_P să fie mai mare decât punctul de rouă (t_R):

$$t_P > t_R$$

Cu cât umiditatea aerului din încăpere este mai mare, cu atât punctul de rouă este mai ridicat și posibilitatea apariției condensului crește. Apariția fenomenului

[3] În atmosferă există întotdeauna o cantitate mai mare sau mai mică de vapori de apă. Cantitatea de vapori de apă existentă reprezintă *umiditatea absolută* și se măsoară în grame de vapori de apă într-un Kg. de aer uscat (sau pe m^3 aer uscat). Când atmosfera este saturată cu vapori de apă, adică atunci când apa nu se mai poate evapora în atmosferă, la o anumită temperatură, se spune că s-a atins *umiditatea de saturație*. În acest caz tensiunea vaporilor de apă din atmosferă (presiunea parțială) atinge valoarea maximă, (p'). Într-o atmosferă obișnuită, nesaturată cu vapori de apă, tensiunea acestora (p) va fi mai mică decât valoarea maximă pentru acea temperatură. Raportul între cele două tensiuni de vapori, p și p', exprimat procentual, reprezintă *umiditatea relativă a aerului (RH)* și este o măsură a gradului de umiditate al atmosferei: $RH = p/p' \times 100$. Un aer saturat are RH =100. Un aer a cărei umiditate este de 65%, conține numai 65% din cantitatea maximă de vapori de apă ce poate fi conținută în aer la temperatura respectivă. Umiditatea relativă a aerului variază cu temperatura. La același conținut al umidității absolute a aerului, RH scade cu creșterea temperaturii și crește când temperatura scade. Umiditatea de saturație are valori mai mici la temperaturi mai mici și valori mai mari la temperaturi mai mari.

[4] Punctul de rouă corespunde temperaturii la care umiditatea relativă a aerului devine maximă (100%) și apare condensul. Această temperatură poate fi determinată pe baza unor diagrame.



Infiltrarea apelor meteorice *prin zonele neetanșe, până la suprafața picturilor murale. Biserica mănăstirii Sucevița, pod și turla naosului.*

de condens este strâns legată de mărimea contrastului termic dintre interiorul și exteriorul încăperii, care provoacă schimbări în starea higrometrică a aerului ce pătrunde brusc din afară. Când diferențele termice sunt negative

$$(t_{interior} < t_{exterior})$$

la pătrunderea bruscă a aerului din afară (ce are loc la deschiderea ușilor) se produce o scădere a temperaturii urmată de o creștere bruscă a umidității relative. Când se atinge starea de saturație, excesul de umezeală se depune pe pereții reci ai încăperii respective sub formă de picături de apă. Temperatura și umiditatea aerului din exterior determină apariția condensului. Apariția pe pereții gropnițelor din unele biserici a unor pete albicioase (de eflorescențe) sub forma unor picături este strâns legată de acest fenomen. La apariția eflorescențelor pe bolțile bisericilor contribuie nu numai umiditatea de infiltrație prin defecte ale acoperișului dar și umiditatea de condens. Aerul cald mai bogat în umiditate se ridică în sus, către bolțile reci pe care condensează. Temperatura superficială a pereților interiori este cu 1–3 °C mai mică decât temperatura ambiantă, probabilitatea atingerii punctului de rouă fiind foarte mare.



17.3 Procesul de evaporare

În procesul de evaporare apa pătrunsă în pereți este împinsă către suprafața de evaporare datorită forțelor capilare. În funcție de intensitatea acestor forțe, evaporarea apei se poate face pe parcurs, în tencuială, până la suprafața pe unde ies vaporii. Acest lucru se întâmplă când forțele capilare sunt slabe și apa migrează lent. Când apa se deplasează repede, ea se va evapora pe suprafață. În funcție de aceste condiții sărurile pot cristaliza pe suprafață, formându-se eflorescențe externe, vizibile, sau în tencuială, formându-se *criptoeflorescențe*.

În funcție de solubilitatea lor, sărurile cristalizează pe pereți la nivele diferite sub influența umidității de capilaritate. Astfel primele săruri ce cristalizează sunt sulfații de calciu și magneziu, nitratul de potasiu și carbonatul de sodiu. Cristalele acestor săruri produc cele mai mari degradări. În partea superioară a zonei umede ce se observă pe pereți, cristalizează nitratul de sodiu, clorurile de calciu și magneziu. Procesul de evaporare depinde și de condițiile de microclimat ambiental, respectiv de temperatura și umiditatea aerului din încăpere. Pentru a cristaliza pe suprafață, umiditatea relativă ambientală (RH) trebuie să fie mai mică

decât umiditatea relativă de echilibru a soluției saturate de sare (RH eq)[5]:

$$RH < RHeq$$

$$RHeq = (pH_2Os \ / \ pH_2O \ w) \times 100^{6}$$

în care:
pH_2O s = presiunea vaporilor de apă a soluției saturate de sare
pH_2O w = presiunea vaporilor de apă a aerului saturat.

Valoarea RH eq variază de la o sare la alta.
Astfel la 15 °C valorile RHeq pentru câteva săruri sunt:

KNO_3	95,4%
$NaNO_3$	76,5%
$Ca(NO_3)\cdot 4H_2O$	54%
$Mg. SO_4\cdot 7H_2O$	90,1% (la 20 °C)
$Na_2SO_4\cdot 10H_2O$	95,2%
K_2SO_4	97,9%-

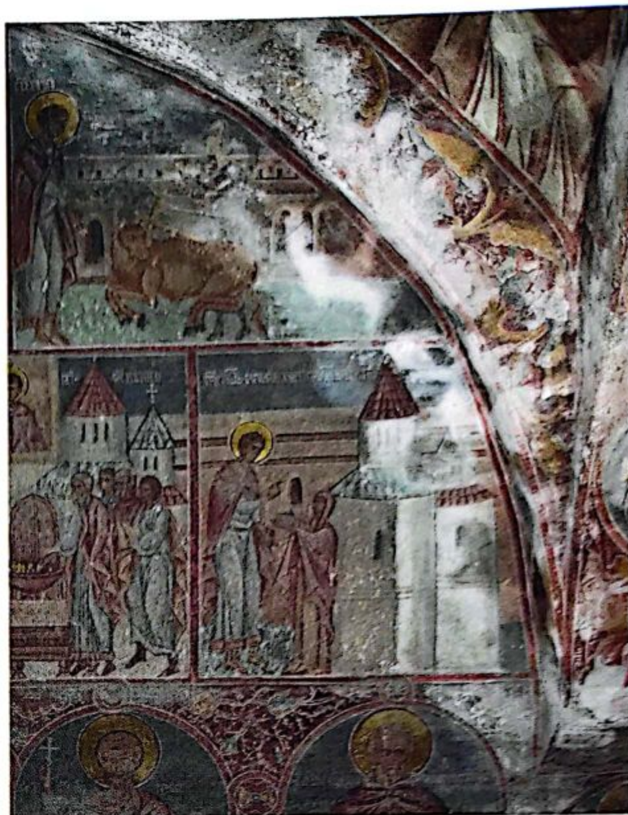
La valori mai mari ale umidității relative ambientale decât valorile RHeq, atunci cristalele formate se redizolvă. Tencuielile din mortare de var specifice picturilor murale au o structură poroasă. În timpul formării cristalelor se dezvoltă în interiorul porilor și fisurilor din tencuială, forțe capilare. Între cristalele în expansiune și pereții porilor se produce o confruntare de forțe. Dacă forțele capilare depășesc rezistența mecanică a tencuielilor respective, acestea se vor dezagrega. Această situație se întâmplă curent pe zonele de igrasie, unde tencuiala se macerează, își pierde rezistența mecanică, se pulverizează. Fenomenul este identic cu cel produs tencuielilor de către îngheț-dezgheț.

În general s-a observat că materialele cu porii mai mari sunt mai rezistente decât cele cu porii mai mici. De asemenea materialele mai puțin poroase sunt mai rezistente. Cristalizarea sărurilor sub stratul de culoare sau chiar în strat duce la exfolierea acestuia, respectiv la pierderea culorilor.

Trebuie subliniat faptul că unele săruri cristalizează sub formă anhidră. Prin hidratarea lor cu una sau mai multe molecule de apă când condițiile o permit, volumul acestora se mărește, rezultând forțe de expansiune suplimentare ce conduc la dezagregarea mai puternică a tencuielilor. În această categorie intră sulfații de sodiu (cristalizat cu 10 molecule de apă), de magneziu (cristalizat cu 1, 7 și 10 molecule de apă) și cel de calciu

---

[5] Arnold, A., and Zehnder, K., *Monitoring Wall Paintings Affected by Soluble Salts*, în The Conservation of Wall Paintings, Procedings of a Symposium Organised b the Courzauld Institute of Art and the Getty Consevation Institute, London , July 13-16, 1987, p. 103-133.
[6] Arnold, A., *Salt Weathering* în Regional Conservation Workshop on Western European Medieval Wall Paintings, 1995, ICCROM / Romanian Ministery of Culture / ICOMOS (Germany).

Efecte ale umidității de infiltrație persistentă: migrarea și recristalizarea sărurilor, pierderea coeziunii și a aderenței straturilor, transformarea cromatică a pigmenților, pierderea stratului de culoare și a suportului, ș.a.

cu 2 molecule de apă. La sulfatul de sodiu diferența între cele două volume (anhidru și hidratat cu 10 molecule de apă), este de 300%. Presiunea capilară creată se numește *presiune de hidratare*[7]:

$$Pi = RT / dV \ln Po / P$$

în care:

Pi = presiunea de hidratare
R = constantă
T = temperatura absolută în°K
Po = presiunea parțială a vaporilor de apă
P = presiunea de vapori a sării hidratate
dV = variația de volum

Presiunea de hidratare este direct proporțională cu temperatura aerului și presiunea parțială a vaporilor de apă, deci cu RH. Dacă Pi este mai mare decât rezistența mecanică a porilor tencuielii, au loc deteriorări.

---

[7] Tabasso, M.L., *Soluble Salts: Formation, Decay, Mechanisms*: în Regional Conservation Workshop on Western European Medieval wall Paintings, 1995, ICCROM / Romanian Ministery of Culture / ICOMOS (Germany).



Partea a III – a

Cercetări de laborator

Capitolul 18

Cercetări de laborator asupra unor picturi murale și iconostase din monumentele României, sec XIV – XX

18.1. Preambul

Studierea picturilor murale de epocă din România sub aspectul tehnic, prezentat în cele ce urmează, este rezultatul unor cercetări personale, întreprinse între anii 1962 și 2010. Studierea din acest punct de vedere a urmărit cunoașterea materialelor de epocă folosite la realizarea lor, un atribut indispensabil pentru stabilirea tehnicii de lucru.

Cunoașterea compoziției tuturor elementelor materiale ale unei picturi murale, interesează deopotrivă atât pe restauratori, cât și pe istoricii de artă. Interesul rezultă atât din necesitatea abordării științifice a problemelor ridicate de procesul de restaurare, cât și pentru cunoașterea evoluției materialelor de pictură în România. Interpretarea rezultatelor analizelor de laborator și coroborarea cu analizele stilistice au permis stabilirea unor concluzii asupra picturilor și periodicizarea diferitor straturi de pictură, acolo unde era cazul. Cercetarea tencuielilor caracteristice picturilor în frescă din toate compartimentele unei biserici, de exemplu, poate aduce informații prețioase privind eventuala desfășurare în etape a procesului de pictură sau a unor restaurări parțiale ulterioare[1]. De asemenea, cunoscând compoziția chimică a unor pigmenți folosiți în restaurări mai vechi, se poate stabili o datare "*post quem*" a intervențiilor respective asupra picturii originale[2].

Picturile murale care au fost luate în considerare în prezentul studiu, au fost selecționate din sutele de buletine de analiză efectuate în decursul anilor (1962–2010), alegându-se cele mai complete, care răspundeau cerințelor noastre. Multe din picturile analizate nu au putut conduce la

---

[1] Un exemplu edificator se întâlnește la biserica Domnească din Curtea de Argeș, unde pictura de secol XIV, executată pe o tencuială specifică din mortar de var cu paie, a cunoscut mai multe intervenții de restaurare în decursul timpului. Pentru restaurarea picturilor din turlă, în secolul al XIX –lea s-au folosit mortare de var cu câlți. În alte intervenții din alte etape s-au folosit tencuieli din mortar de var cu nisip sau cu gips (Ioan Istudor, *Cercetări de laborator efectuate asupra picturilor murale din turla bisericii Domnești din Curtea de Argeș*, în Buletinul Monumentelor Istorice 13 (2) 1982, 32 – 34).

[2] Pentru datări se iau în considerație numai pigmenții pentru care se cunosc fie data descoperirii lor, fie cea a atestării lor în pictura artistică. După R. Gettens și S. Staut - *Painting Materials, a short Encyclopedia, New York, D.Van Nostrand Company, Inc. 1942*, câteva din aceste date sunt următoarele: albastrul Prusia descoperit la începutul secolului al XVIII-lea și cunoscut în toată Europa după 1750; galbenul de crom și verdele de crom (din albastru de Prusia și galben de crom) – 1809; oxidul verde de crom atestat ca folosit în pictură după 1860; albastrul ultramarin comercializat după 1830; violetul de cobalt descoperit în 1859; galbenul de cadmiu folosit după 1860.

rezultate concludente, din cauza numeroaselor intervenții de restaurare efectuate și nu au fost incluse în prezentul studiu. Pentru a avea o vedere generală, sinoptică, a evoluției pigmenților și tencuielilor specifice, s-au întocmit tabele prezentate pe secole și pe regiuni geografice. Tabelele ce însoțesc studiul conțin rezultatele analizelor chimice efectuate pe monumente în curs de restaurare sau în faza de proiect, deoarece numai acelea permiteau prelevarea probelor. În cazul ansamblurilor de pictură executate în mai multe epoci, cu picturi suprapuse sau cu intervenții de restaurare clare, s-au reținut numai elementele caracteristice picturii originale, eliminându-se intervențiile de restaurare *evidente*. Au fost trecute în tabele și rezultatele analizelor efectuate pe probe provenite din săpături arheologice, precum și câteva informații sumare provenite de la unele monumente cercetate ocazional[3], dar pe care le-am considerat utile pentru unii cercetători. Probele de pictură analizate au fost recoltate personal sau de pictorii restauratori.

Analizele chimice au fost efectuate prin metode accesibile pentru noi, în laboratorul de chimie proaspăt înființat al fostei Direcției a Monumentelor Istorice și mai târziu al Universității de Artă București. Identificarea pigmenților s-a făcut prin metode microchimice de analiză (microcristaloscopice)[4], prin analiza în picătură[5], spectroscopie și analize mineralogice. Prezența lianților proteici în câteva probe de culori și perle în relief (semnalate în text, cap. 3.1, 3.2), s-a făcut prin metoda cromatografiei pe hârtie[6] și în strat subțire, și prin teste specifice de culoare. În anumite cazuri s-a apelat la metode fizice de analize: spectroscopie în infraroșu, difracție de raze X. Analiza mortarelor de tencuieli (intonaco și arriccio) a urmărit stabilirea componenților principali ai acestora, iar în unele cazuri s-au făcut și determinări cantitative pentru stabilirea raportului liant / agregat.

Numărul picturilor murale analizate este mic în raport cu numărul mare existent în țară, iar repartiția pe secole și regiuni nu este echilibrată, lipsind foarte multe obiective importante. Rezultatele prezentate în tabele reprezintă un început. Această ***bază de date*** trebuie să fie completată prin contribuția tuturor cercetătorilor din acest domeniu, pentru a putea emite concluzii atotcuprinzătoare asupra evoluției materialelor și tehnicilor de pictură murală pentru toate regiunile istorice ale țării.

18.2. Epoca antică (secolele II – X)

Picturile murale din secolele II–X, studiate de noi, provin din săpăturile arheologice de la Ostrov (jud. Constanța) – Cavoul Roman, datat secolul II-III, din cele trei hipogee descoperite în Constanța (Tomis): hypogeul "*cu banchet*" de pe faleză (secolul al IV-lea), cel "cu *Orantă*" din strada Traian (secolul al VI-lea) și "*Cripta Bazilicii*" din curtea liceului Mihail Eminescu (secolul al VI-lea) precum și din săpăturile arheologice din com. Nufărul, jud. Tulcea.

[3] Probele provenite de la o serie de monumente la care nu existau șantiere de restaurare.

[4] S. Savencu, A. Bordea, I. Linde, A. Luca, *Chimie analitică calitativă*, Editura Didactică și Pedagogică, București 1963.

[5] J. Plesters, *Cross-section and Chemical Analysis of Paint Samples*, Studies in Conservation II (1956), p. 134–155.

[6] M. Hey, *The Analysis of Paint Media by Paper Chromatography*, Studies in Conservation III (1958), p. 183 – 193.

Dintre hipogee, ansamblul păstrat integral este cel "cu banchet", denumit astfel după scena de pe timpanul de vest reprezentând un banchet funerar flancat de imagini simbolice tipice pentru pictura romană și paleocreștină.

Din punct de vedere tehnic, toate se remarcă printr-o factură deosebită – mai simplificată – de cele de la Roma, Pompei sau Herculanum – localități de referință pentru pictura romană – așa cum sunt prezentate de Vitruviu[7]. Examinând picturile de la hypogeele din Constanța se constată că pe tencuiala de egalizare a suprafeței peretelui (*arriccio*), executată din mortar de var cu paie, în grosime de 20 - 30 mm, (la hypogeul "cu banchet") sau din var, paie și puțin nisip fin de mare (la celelalte două), s-a aplicat o tencuială subțire din mortar de var și foarte puțin nisip fin de mare (*intonaco*)[8]. Prin aceasta, tencuielile din hypogeele cercetate se deosebesc net de relatările făcute de Vitruviu, conform cărora, pe zid se aplicau tencuieli din mortar de var și nisip în trei straturi peste care se suprapuneau în vederea pictării, tot atâtea straturi din mortar de var și praf de marmoră[9]. Pentru realizarea tencuielilor, meșterii din Constanța s-au inspirat din tradiția orientală ce consta în amestecarea liantului (aici a varului) cu paie.

La toate se constată existența unor picturi executate într-o variantă de frescă. Culorile obținute din pigmenți amestecați cu apă de var sau cu lapte de var, au fost aplicate pe tencuiala proaspătă (*intonaco*), conducând la realizarea unor straturi de culoare mai transparente sau mai mate, rezistente. Lipsa sclivisirii *intonaco*-ului, operație obișnuită pentru pictura în frescă, curentă pentru pictura romană[10], ca și lipsa altor elemente caracteristice (precum *pontatele* sau *giornatele*[11]), putea fi suplinită prin suprafața relativ mică a unui perete ce se picta într-o singură zi, în încăperi subterane destul de mici, caracteristic acestor hypogee. Hypogeul cu banchet se remarcă printr-o conservare foarte bună a picturilor, în contrast cu celelalte două mai deteriorate, cu pictura păstrată fragmentar și într-o slabă stare de conservare. Condițiile de microclimat din hypogee au permis o carbonatare lentă a varului, suplinind într-o bună măsură operația de sclivisire, cu rol activ în legarea pigmenților cu varul și în formarea unui strat de culoare rezistent. A fost observată prezența unui desen preparator incizat al elementelor decorative cu motive geometrice la hypogeul "cu banchet" și a desenului realizat cu ocru, la scenă și la friză.

Pigmenții întrebuințați sunt cei obișnuiți pentru pictura romană: ocru, ocru roșu, verde de pământ, alb de var, negru din cărbune de lemn și albastru "egiptean"[12]. Prezența albastrului "egiptean", pigment mineral sintetic (silicat de calciu și de cupru) este caracteristic acestei epoci, el fiind folosit mult în antichitate de greci, egipteni și romani.

---

[7] Paolo și Laura Mora, Paul Philippot, *Conservarea Picturilor Murale*, Editura Meridiane, București 1986, p. 108 – 118.

[8] Intonacoul realizat din mortar de var și puțin nisip fin, are o grosime cuprinsă între 5 mm (la hipogeul cu banchet) și cea a unui glet (la celelalte hypogee).

[9] Vitruviu, *Despre Arhitectură*, Editura Academiei R.P.R., București 1964, p. 312 – 313.

[10] Paolo și Laura Mora, Paul Philippot, loc. cit., p 111 - 112.

[11] Urmele sclivisirii tencuielilor, ce se observă ușor în lumină razantă, nu apar aici; îmbinările tencuielilor în zonele de giornate sau pontate pot trece uneori neobservate, ceea ce nu exclude lipsa lor.

[12] Ioan Istudor, Buletin de analiză nr.7/1988; *Stratigraphische und chemische analyse der Muster von Wandmalereien aus der Scythia Minor* în Pontica, XXXII, p. 215 – 223.

În tabelul nr.1 sunt specificate materialele folosite în pictura hypogeelor din Constanța, a Cavoului Roman de la Ostrov și la bazilica din localitatea Nufărul, jud. Tulcea.

18.3. Epocile medievală și modernă (secolele XIV – XX)

18.3.1. Pictura în frescă („al fresco")

Cunoştinţele tehnice necesare exprimării artistice a unor programe iconografice bine închegate la Athos sau în alte regiuni, aşa cum o dovedesc picturile de la multe din bisericile ortodoxe de la noi, au fost transmise oral de generații de zugravi ce au venit în contact de-a lungul anilor cu zugravi sosiți din alte țări balcanice pentru a practica această meserie în regiunile noastre.

Tradiții tehnice de pictură murală aplicate și pe teritoriul României, au fost consemnate într-o serie de manuale "izvorâte din necesitățile practice ale atelierelor pictorilor bisericești"[13] și s-au păstrat în mai multe redactări, unele numai cu miniaturi, altele cu instrucțiuni tehnice de pregătirea culorilor, a uneltelor sau a zidului pentru zugrăvit și cu indicații iconografice. Multe din aceste cărți s-au pierdut, dar cea mai nouă, mai sistematică și mai completă, se datorează lui Dionisie din Furna și Chiril din Chios, scrisă între anii 1729 – 1733, pe baza unor redactări mai vechi, considerată astăzi ca un "ghid al artiștilor postbizantini"[14].

Deși picturile murale studiate sunt executate în majoritate pe tencuiala proaspătă de var ("*al fresco*"), există unele caracteristici proprii regiunilor geografice respective ce le încadrează în variante de tehnică de *frescă bizantină sau de frescă occidentală.*

Tehnica tradițională, așa cum se întâlnește la importante biserici cu pictură bizantină (Sf. Sofia din Trebizonda - sec XIII și Kariye Çamii din Istambul[15] - 1320), o găsim la Pătrăuți, Voroneț (pictura lui Ștefan), Curtea de Argeș (biserica Episcopală), Sucevița, Râu de Mori, Roman (biserica Episcopală), Bistrița-Neamț (paraclisul mânăstirii), București (biserica mânăstirii Văcărești, biserica Crețulescu) și altele. Aceasta consta în aplicarea pe zid a unei prime tencuieli pentru egalizarea suprafeței peretelui, din mortar de var și paie (*arriccio*), urmată de tencuiala propriu-zisă pentru pictura în frescă, *intonaco* ("să-i pui chipul", cum spuneau zugravii noștri), din mortar de var cu câlți[16, 17].

La multe dintre bisericile noastre se constată o simplificare a procedeului descris mai sus, în sensul aplicării unei *singure tencuieli* cu scop dublu: de egalizare a suprafeței peretelui și pentru pictură. Această tencuială era realizată din mortar de var cu paie sau mortar de var cu câlți. Prin grosimea ei, tencuiala permitea obținerea condițiilor optime de umiditate necesare formării stratului de culoare. Desigur că în

---

[13] Vasile Grecu, *Cărți de Pictură Bisericească Bizantină*, Cernăuți, 1936, p. 33.

[14] Dionisie din Furna, *Carte de Pictură*, Ed. Meridiane, București 1979, p. 31.

[15] Joyce Plesters, *Sancta Sophia, Trebizond - A note on the Materials and Technique*, în *Studies in Conservation*, 8 (1963), p. 131 - 135.

[16] *Erminia Picturii Bizantine*, Ed. Mitropoliei Banatului, 1979, p. 75.

[17] Vasile Grecu, op. cit., p. 96.

aceste condiții materialul vegetal, în special paiele, își face uneori simțită prezența.

Tencuiala din mortar de var cu paie o întâlnim la Biserica Domnească de la Argeș, Vodița, Corbii de Piatră, Ostrov, Peșteana, Hălmagiu, Părhăuți, Snagov și altele. Tencuiala cu compoziția unică din mortar de var cu câlți se întâlnește la Fundenii Doamnei, Baia de Fier, Balotești, Buna Vestire (Vâlcea), schitul Sitaru, Sf. Nicolae (Breaza), Filipeștii de Pădure, Batiștei și Sf. Împărați Constantin și Elena din București, etc. La o serie de biserici au fost folosite în ambele tencuieli mortare var-nisip, trăsătură specifică picturii occidentale. Nisipul se adăuga în var în proporții diferite, mai mare în arriccio și mai mică în intonaco. Astfel de situații se întâlnesc la bisericile catolice din Transilvania: Drăușeni, Ghelința, Sânpetru, Biserica "din deal" din Sighișoara, Sântămărie Orlea. Aceeași tehnică occidentală se observă și la unele biserici ortodoxe din zona menționată: Strei, Zlatna, Criscior. Este interesant de remarcat faptul că tehnica bizantină a influențat la rândul ei pictura murală a unor biserici din sudul Transilvaniei, după cum se observă la capela bisericii din Hărman.

Multe din bisericile noastre au picturile realizate pe un intonaco specific din mortar de var cu câlți, aplicat pe o tencuială (arriccio) din mortar de var și nisip: Tismana (pronaos 1564), Sf. Paraschiva (Rm.Vâlcea), Probota, Coșula, Comana, Săcuieni, Doamnei și Plumbuita (București) și altele.

La unele biserici se observă o primă tencuială din mortar de var și nisip pe care au fost zugrăvite asize de cărămizi în culorile roșu și negru (cu ocru roșu și negru cărbune de lemn amestecate cu var), pentru a sublinia elemente de arhitectură. După o perioadă de timp nu prea mare, peste această tencuială s-a aplicat alta, din mortar de var cu câlți, cu rol de intonaco, pe care s-a pictat. Asemenea situații se întâlnesc la bisericile din Bălinești, Humor, Moldovița, Coșula, Suceava (biserica mânăstirii Sf. Ioan și biserica Sf. Dumitru), Plătărești.

Nu întotdeauna pictarea unei biserici s-a făcut imediat după construirea ei. La unele dintre ele s-a observat că tencuiala interioară a fost *văruită* imediat, urmând ca pictarea ei să se facă ulterior, din diferite motive, ca de exemplu la bisericile: Coșula, Băjești, schitul Ostrov, Dobreni-Vărăști, Săraca, Fofeldea și altele.

Intonaco-ul picturii se suprapune astfel pe tencuiala inițială, acum arriccio, fie în mod direct, fie prin martelarea acesteia pentru o aderență mai bună. Toate tencuielile văruite întâlnite de noi sunt din mortar var și nisip. Asemenea situații se întâlnesc la Coșula, Băjești, schitul Topolnița, precum și la multe altele, precizate în tabelele amintite.

După aplicarea intonaco-ului, în momentul optim de aplicare a culorilor, se efectua desenul preparator, cu culori din ocru sau ocru roșu, cu pensula, sau prin pauze, de obicei cu negru de cărbune de lemn[18]. Desenul incizat în tencuiala proaspătă pentru marcarea unor detalii la veșminte este întâlnit adeseori. Nu s-a observat până în prezent acel desen preparator denumit *sinopia*, întâlnit în pictura occidentală, o schiță de mari dimensiuni a desenului pe arriccio, în culoarea roșie ("roșu de Sinope"), care constituia o etapă pentru executarea frescei prin *giornate*. De altfel intonaco-ul se aplica pe registrele denumite *pontate*, ale căror urme se cunosc sub forma liniilor de îmbinare orizontale.

---

[18] Pentru a accentua anumite elemente, acestea au fost uneori incizate, obținându-se totodată o lizibilitate mai bună a acestora prin stratul de culoare.

Operaţia următoare – *sclivisirea* – avea rolul de a sparge crusta de carbonat de calciu ce se formează la suprafaţa intonaco-ului şi de a scoate soluţia de hidroxid de calciu la suprafaţă pentru înglobarea pigmenţilor, asigurând astfel o rezistenţă mare picturii în frescă şi contribuind totodată la asigurarea luciului şi a profunzimii tonurilor. Urmele mistriei cu care s-a efectuat această operaţie se observă foarte clar în lumină razantă.

În ceea ce priveşte culorile, acestea se obţineau prin amestecarea pigmenţilor cu apa – *fresca pură* – sau în variante de frescă, cu apă de var sau lapte de var, deci cu un aport suplimentar de liant care oferă stratului de culoare un aspect mai mat. La fel de obişnuită era amestecarea pigmenţilor cu albul de var – *albul San Giovani* – a lui Cennini sau *fardul* zugravilor noştri, care producea pe lângă deschiderea culorilor şi fixarea mai bună a pigmenţilor datorită conţinutului său în hidroxid de calciu. De altfel acest procedeu este descris în erminii, iar Cennini spune că "fără acest alb nu poţi face nimic"[19, 20].

Perlele în relief ce decorau veşmintele, aşa cum se observă la Cozia, Arbore, biserica Domnească din Curtea de Argeş şi la multe altele, au fost realizate din var şi un liant proteic, pentru a mări rezistenţa mecanică a acestora, multe din ele rămânând pe perete chiar după dispariţia stratului de culoare. Un exemplu edificator în acest caz se observă pe faţada de sud de la biserica din Arbore. Tonurile de bază pentru figuri, veşminte sau arhitectură, au fost executate cu un amestec de culori numit *proplasmă*[21], realizat din pigmenţii: ocru, verde de pământ, alb de var şi negru cărbune de lemn şi au fost identificate la majoritatea picturilor murale în frescă, cercetate.

Într-o altă tehnică de pictură murală, culorile obţinute din pigmenţi şi lapte de var se aplică pe *tencuiala uscată*. Datorită prezenţei varului în culori (care fixează pigmenţii) procedeul este cunoscut sub numele de *fresco-secco*. Pentru a îmbunătăţi aderenţa pigmenţilor la suport se adăuga în culori, uneori, un liant organic, proteic (probabil lapte). Această tehnică am întâlnit-o la biserica din Cristian, jud. Braşov şi la "Casa cu Cerb" din Sighişoara. S-a folosit şi în lucrări de restaurare[22].

Referitor la **paleta de culori** folosită, în mod special în pictura în frescă, putem spune că dacă ocrurile şi în general pigmenţii argiloşi au fost folosiţi în toate epocile şi în toate tehnicile de pictură, ca o caracteristică a secolului XIV apare, la noi, folosirea **pigmentului albastru** obţinut din mineralul *lapis lazuli* (*ultramarinul natural*), la biserica Domnească din Curtea de Argeş, Cozia, Leşnic, Vodiţa şi Mirăuţi[23]. Calitatea pigmentului folosit este foarte diferită, la Cozia şi la biserica Domnească din Curtea de Argeş este net superioară faţă de cea observată la Mirăuţi[24].

---

[19] Cennino Cennini, *Tratatul de Pictură*, ed. Meridiane, Bucureşti 1977, p. 68.

[20] Explicaţia ştiinţifică a recomandării făcute de Cennini o dă Edgar Denninger în articolul *What is bianco di San Giovanni of Cennino Cennini?*, în Studies in Conservation 19 (1974), p. 185 – 187.

[21] Proplasma este un ton rece, peste care se suprapun tonuri mai luminoase sau mai întunecoase.

[22] Dan Mohanu, *Pictura murală a bisericii Domneşti din Curtea de Argeş, în lumina noilor cercetări efectuate în turla naosului*, în Revista Muzeelor şi Monumentelor, Monumente Istorice şi de Artă, 2 1982, p. 31.

[23] Probele de la Vodiţa şi Mirăuţi provin din săpăturile arheologice efectuate de arheologii Gh. Cantacuzino, respectiv prof. dr. Mircea Matei.

[24] Pigmentul lapis lazuli folosit la Mirăuţi este slab calitativ şi provine probabil din aşa numita "cenuşă ultramarină", ultima calitate de pigment obţinută prin prelucrarea mineralului după Cennino Cennini, op. cit., p. 70; Ioan Istudor, Biserica Mirăuţi - Suceava, *Studiul tehnic al unor fragmente de tencuială pictată provenite din săpături arheologice*, în Restaurare 2000, Iaşi – 2000, p. 9 - 11.

Din a doua jumătate a secolului XV acest pigment încetează de a mai fi utilizat în pictura murală nu numai în România, dar chiar și în Europa occidentală, datorită prețului său ridicat și a fost înlocuit cu *azuritul.* Aceeași evoluție a pigmentului albastru o întâlnim și la bisericile mai sus amintite din Turcia. Lapis lazuli s-a folosit la Sf. Sofia din Trbizonda (sec. XIII), în timp ce la Kariye Çamii (1320) s-a utilizat azuritul, iar într-o etapă mai târzie (cuprinsă între 1325 și 1453), albastrul smalț[25].

În România, albastrul smalț îl găsim în probele provenite din săpăturile arheologice de la Moldovița veche (începutul sec. XV)[26], fiind – *până în prezent* – prima biserică de la noi unde s-a folosit acest pigment. Către sfârșitul sec. XV îl găsim la Voroneț (în turlă), la "Biserica din deal" din Sighișoara, la Râmeți. În secolele următoare a fost din ce în ce mai mult folosit, devenind pigmentul albastru de bază, mai ieftin și mai ușor accesibil, fiind singurul pigment albastru ce figura pe lista materialelor pentru pictură cumpărate de la Veneția de zugravul Mina, la anul 1600[27]. Îl întâlnim la biserica Episcopală din Curtea de Argeș, Snagov, Tismana, Galata, Sucevița, Horezu, Cotroceni, Văcărești și la multe altele. În secolele XVII, XVIII și XIX a fost principalul pigment albastru folosit.

Smalțul este o sticlă de potasiu colorată în albastru cu minereuri de cobalt și a fost fabricat în diferite ateliere, după rețete proprii, având drept consecință realizarea unor produse cu calități diferite nu numai în ceea ce privește culoarea (de intensități mai mici sau mai mari în funcție de conținutul în cobalt) dar și conservabilitatea sa. La Sucevița, de exemplu, smalțul are o culoare intensă, dar o conservabilitate scăzută[28].

În turla de la Voroneț azuritul este amestecat cu smalț, lucru ce nu pare a fi întâmplător deoarece un caz asemănător l-a observat Paolo Bensi la mânăstirea Monte Oliveto Magiore (1505 – 1508)[29]. Urme de smalț s-au observat și în azuritul folosit în pictura exterioară la Voroneț și Moldovița[30].

În ceea ce privește aplicarea azuritului, este foarte probabil că a fost aplicat cu un liant organic (proteic) pe un intonaco insuficient uscat[31], fapt semnalat și în articolul publicat de Paola Bensi. Din păcate, acest pigment de o culoare foarte frumoasă și cu o rezistență deosebită în condiții normale de conservare (așa cum apare în pictura murală exterioară și interioară de la Voroneț, Moldovița, Arbore, și Humor),

---

[25] Joyce Plesters, op. cit.

[26] Gh. Cantacuzino, *Vechea mânăstire a Moldoviței în lumina cercetărilor arheologice*, în Buletinul Monumentelor Istorice, 1971, p. 79 - 84.

[27] Ștefan Meteș, *Zugravii Bisericilor Române*, extras din Anuarul Comisiei Monumentelor Istorice, secția pentru Transilvania, 1926 - 1928, Cluj 1929, p. 31.

[28] În condiții insuficient elucidate, smalțul folosit la Sucevița a suferit o alterare manifestată printr-o decolorare ca urmare a procesului de îmbătrânire și cristalizare a sticlei. Particulele de smalț s-au pulverizat pierzându-și culoarea. Acest fenomen s-a observat atât în pictura interioară, cât și în cea exterioară și este, foarte probabil, în legătură cu compoziția sticlei din care s-a preparat pigmentul ce nu a rezistat în condițiile de microclimat ale Suceviței.

[29] Paolo Benzi, *La Pellicolo pittoria nella pittura murale în Italia: materiali e tecnice esecutive dall'Alto Medievo al XIX seccole*, în Le Pitture murali (tecnice, problemi, conservatione). A cura di Cristina Danti, Mauro Matteini, Arcangelo Moles - Centro Di , p. 73 – 102.

[30] Ioan Istudor, Ion Balș, *Contribuții la cunoașterea materialelor folosite în pictura murală exterioară a bisericilor din secolul al XVI-lea din Bucovina și la unele probleme de tehnică*, în Revista Muzeelor 5 (1968), (6), p. 491 - 497.

[31] Ioan Istudor, *Alteration de la couleur observees sur les peintures murales des eglises de Bucovine*, în Colloque sur la conservation des peintures murales, Suceava, Roumanie, juillet 1977, p. 21 - 25.

a suferit, pe zonele cu umiditate mare (de capilaritate sau de infiltrație), o alterare, cu modificarea compoziției chimice și a culorii, care a trecut în verde malachit (la Voroneț[32], Probota, Arbore, Sf.Ioan - Suceava) sau în cloruri bazice de cupru – atacamit și paratacamit (Bârsău, Probota[33]), tot de culoare verde, când în stratul de culare se află ioni de clor.

În secolele XVII – XIX s-au mai folosit și pigmenți albaștri artificiali, formați din compuși minerali ai cuprului. Unul din aceștia denumit *albastru verditer sau albastru bice*[34] a fost aplicat "a secco" în intervenții de restaurare (Văcărești Probota) sau în picturi noi (Zamfira, Cheia, biserica Episcopală din Buzău și altele).

După descoperirea de către francezul Guimet a procedeului industrial de fabricare a *ultramarinului artificial* (1826) și intrarea în funcție a primei fabrici de ultramarin în Franța (1830), folosirea acestui pigment a luat o extindere foarte mare în toate tehnicile de pictură. Datorită prețului său foarte mic în comparație cu al celorlalți pigmenți albaștri ca și a proprietăților sale (în special rezistență la lumină și la var), acesta a înlocuit în pictura murală toți pigmenții albaștri, până către sfârșitul secolului al XIX-lea și începutul secolului al XX-lea când a început folosirea *albastrului de cobalt și a albastrului ceruleum*[35]. Albastru ultramarin s-a folosit atât la lucrări noi în frescă, tempera sau ulei (Ms. Zamfira), dar mai ales în intervenții locale de restaurare din secolul al XIX-lea (Geartoglu, Stelea și altele).

Discutând despre pigmenții albaștri trebuie amintit și amestecul alcătuit din negru cărbune de lemn de stejar și alb de var, capabil să dea o culoare cenușie cu reflexe albăstrui cunoscută sub denumirea de *linău de câmpuri*[36, 37], care a fost mult folosită de zugravi în special la fondurile de "cer".

Toți pigmenții albaștri și verzi s-au aplicat la fonduri pe un strat de negru din cărbune de lemn, din considerații optice, deoarece cărbunele produce o închidere a culorilor. De multe ori pigmenții albaștri suprapuși au dispărut fie prin eroziunea stratului de culoare (așa cum se observă de exemplu în pictura murală exterioară de la Voroneț, registrul inferior al scenei "Arborele lui Iesei"), fie datorită unei slab înglobări a unor pigmenți în liant (cum este cazul smalțului). Din această cauză de

---

32 Ioan Istudor, *Un fenomen de alterare a culorilor în pictura murală de la Voroneț*, în Revista Muzeelor, 2 (1965), (1), p. 65 - 66. Prezența malachitului a fost comfirmată și prin analiza mineralogică efectuată prin amabilitatea dnei. Doina Șeclăman, de la Muzeul Național de Istorie a României.

33 Prezența atacamitului a fost confirmată și de analiza prin difracție de raze X efectuată de dna. Doina Șeclăman de la Muzeul Național de Istorie a României.

34 Aceste denumiri sunt atribuite unor pigmenți artificiali de cupru cu o compoziție asemănătoare cu a azuritului (Rutherford j. Gettens and Elisabeth West Fitzugh, *Azurite and Blue Vediter*, în Studies in Conservation, 11 (1966), (2), p. 57). După D. Harley, *Artists pigments*, C 1600 - 1835, London Butterwths, 1970, p. 57, *blue verditer* este un pigment ce conține o proporție mare de *carbonat de cupru*. Același autor consideră însă că s-au mai folosit și alți pigmenți albaștri artificiali pe bază de *hidroxid de cupru* și pe bază de *compuși ai cuprului cu amoniacul și varul*. Datorită variatelor compoziții posibile observate și de noi cu prilejul analizării unui mare număr de probe de pigmenți cu diferite nuanțe de albastru și cu proprietăți fizico-chimice diferite de ale azuritului, am preferat denumirea generală de "*pigmenți artificiali de cupru*".

35 Albastru de cobalt a fost descoperit în 1802, dar a fost folosit în pictură mai târziu ca și albastru ceruleum, după 1860.

36 Ghenadie, *Iconografia, Arta de a zugrăvi biserici și icoane bisericești*, București, Tipografia Cărților Bisericești, 1903, p. 297.

37 Costin Petrescu, *L'Art de la Fresque*, Paris 1937, p. 90.

multe ori apare foarte vizibil stratul negru de dedesubt. În asemenea situații s-au observat numeroase intervenții de repictare. Astfel fondurile albastre originale executate la biserica fostei mânăstiri Văcărești cu smalț, au fost repictate cu albastru artificial de cupru. Asemenea intervenții s-au făcut și asupra albastrului smalț în pictura de secol XVIII de la biserica mânăstirii Cozia.

În ceea ce privește **pigmenții verzi** menționăm că pigmentul cel mai mult folosit în toate epocile și în toate regiunile istorice ale țării, a fost *verdele de pământ* sau *prașina*[38]. Un alt pigment verde, *malachitul*, s-a folosit la multe biserici din Bucovina: Voroneț, Humor, Moldovița, Arbore, Sf. Dumitru și Sf. Gheorghe din Suceava, Coșula, Probota, dar și la Cozia (pictura de sec. XVIII), Criscior, Ribița, Remetea, Bârsău, Hălmagiu, Tismana și altele. Pictura murală originară extrasă de la biserica Episcoală din Curtea de Argeș aflată actualmente la Muzeul Național de Artă, a fost intens repictată, fondurile de "pământ" cu verde malachit aplicat peste pigmentul original, verdele de pământ, iar fondul de "cer" cu azurit peste albastru smalț.

Pe lângă pigmenții naturali, în secolul al XVIII-lea și al XIX-lea la lucrări noi și în intervenții de restaurare s-a mai folosit și un pigment verde artificial de cupru cunoscut sub numele de *verdegris, verde rame, cocleală sau cinghiar*[39] aplicat "al secco", ale cărui nuanțe variază între verde și verde albăstrui. Acesta și verdele de pământ alcătuiau pigmenții verzi cel mai mult folosiți. În a doua jumătate a secolului al XIX-lea, au apărut doi pigmenți noi, pe bază de crom: *oxid de crom anhidru*, opac (Cr_2O_3) și *oxid de crom hidratat*, transparent ($Cr_2O_3 \cdot 2H_2O$) cunoscut și sub denumirea de *Viridian, verde smarald* sau *verde Guimet*. Acești pigmenți foarte stabili au înlocuit treptat toți pigmenții verzi anteriori (pe bază de cupru sau verde de pământ), folosindu-se în toate tehnicile de pictură.

Pigmentul negru cel mai utilizat în pictura murală a fost obținut din cărbune, din diverse specii de lemn: stejar, mesteacăn, viță de vie, sâmburi de piersică și de nucă, cu care se preparau *cernelurile* respective[40, 41]. Într-o măsură mică s-a folosit un pigment negru mineral natural, *oxidul magnetic de fier* (magnetitul, Fe_3O_4) la câteva obiective: bisericile din Daia, Sântămărie Orlea și biserica veche a mânăstirii Sinaia (repictare în ulei).

Pigmentul alb întrebuințat în exclusivitate a fost *albul de var*, obținut din tencuială veche de frescă, pisată, cunoscut sub numele de *pismit, ceruză de zid, suliman*, sau din var crud uscat la soare și pisat[42, 43] (albul San Giovanni).

Pigmentul roșu folosit în toate epocile a fost *ocru roșu*, o argilă pigmentată cu oxid de fier anhidru. Caracterizat în diferite nuanțe, în funcție de conținutul în oxid de fier și în alți oxizi, în special în oxid de mangan, culoarea variază de la un roșu-deschis la un roșu-brun. Cunoscut sub diferite denumiri (chilermeniu, bolus, roșu englez, roșu de Sinope), a fost și este, de altfel, nelipsit din pictura murală, indiferent de tehnica folosită. Un alt pigment mineral natural, de culoare roșu închis, uneori cu reflexe violacee, pe bază de oxid de fier a fost *roșu oxid*, pigment folosit mai puțin

[38] Verdele de pământ este un pigment natural, un amestec de minerale. Diferitele nuanțe de culori observate sunt datorate mineralelor conținute (glauconit sau celadonit) și impurităților.

[39] Dionisie din Furna, op. cit., p. 76.

[40] Cerneala din "fum de lemn de mesteacăn" este denumită *chnoros*, Ghenadie, Iconografia, op.cit., p 297.

[41] Dionisie din Furna, op. cit., p. 78.

[42] Ghenadie, iconografia, op.cit., p. 296.

[43] Dionisie din Furna, op. cit., p. 84.

(la biserica “din deal” din Sighişoara, Secueni, Stelea).

Des întâlnit în pictura murală a secolelor XIV-XIX este şi roşu *cinabru (chinovar, ţinober)*, un pigment mineral natural sau artificial – sulfură de mercur – de culoare roşie intensă [44]. Îl găsim la Cozia, biserica Domnească de la Curtea de Argeş, Humorul vechi, Mirăuţi, Voroneţ, Moldoviţa, Humor, Suceviţa şi multe altele. Datorită unor alterări de culoare suferite sub influenţa luminii solare (devine negru prin formarea metacinabrului), acest pigment s-a folosit doar în pictura murală interioară [45]. Dar şi aici în funcţie de iluminarea solară primită, s-au produs alterări, ca de exemplu în turla de la Suceviţa[46,47]. Un caz interesant s-a observat în capela bisericii din Hărman, unde pictura a fost văruită. Pe stratul de văruială au apărut colorate în negru-cenuşiu siluetele picturii de dedesubt, numai acolo unde culoarea respectivă a fost realizată cu roşu cinabru[48].

Deşi nu este recomandat de erminii datorită alterării sale, pigmentul *roşu miniu de plumb* a fost identificat la foarte multe biserici: Humor, Sf. Gheorghe Suceava, Biserica Episcopală de la Curtea de Argeş, Tismana (sec.XVI), Snagov, Hurezi, Băjeşti şi altele. La toate se observă un fenomen de alterare mai mult sau mai puţin intens, cu schimbarea culorii în brun închis[49].

Alţi pigmenţi folosiţi foarte mult în toate epocile şi în toate tehnicile, întâlniţi în toate picturile cercetate, sunt *ocrurile galbene*[50] şi *brune* (*umbrele*). În funcţie de conţinutul lor în oxid de fier, de gradul de hidratare precum şi de conţinutul în oxid de mangan, nuanţa ocrurilor variază mult. La multe biserici s-a folosit o culoare brună, (*oxiu*)[51], obţinută prin amestecarea ocrului roşu (roşu englez, chilermeniu) cu negru cărbune de lemn (cerneală, chinoros).

---

[44] Sulfura de mercur (HgS) prezintă fenomenul de polimorfism; varietatea cristalizată în sistemul hexagonal este roşie (cinabru), iar cea amorfă sau cristalizată în sistemul cubic este neagră (metacinabru). Produsul artificial cunoscut sub numele de *vermion* a fost preparat încă din antichitate prin metode “pe cale uscată”. Din sec. al XVIII – lea se prepară prin metode “pe cale umedă”.

[45] Fenomenul este citat în *Tratatul de Pictură* al lui Cennini, op.cit., p.59 şi în *Cartea de Pictură* a lui Dionisie, op. cit., p. 86.

[46] Ioan Istudor, Geanina Roşu, *Un fenomen de alterare a pigmentului roşu cinabru la biserica mânăstirii Suceviţa*, comunicare prezentată la sesiunea ştiinţifică a Muzeului Ţăranului Român, noiembrie 2001.

[47] Gheorghe Zugravu în erminia sa publicată de Episcopul Ghenadie în *Iconografia*, op. cit., p. 293, recomandă zugravilor „să nu mai lucreze chinovar pisat din târg, că neguţătorii amestecă minău în chinovar, ca să tragă greu la cumpănă şi minăul se face din plumb şi înnegreşte în opt ciasuri”.

[48] Ioan Istudor, Buletin de analiză nr. 11/1994; petele negre-cenuşii sunt din metacinabru. Prezenţa metacinabrului a fost confirmată ulterior şi prin analiza prin difracţie de raze X, de fizician Ghe. Niculescu, de la Muzeul Naţionl de Istorie a României.

[49] Miniu de plumb Pb_3O_4, când este utilizat în pictura murală, suferă un proces de oxidare trecând în dioxid de plumb, PbO_2, de culoare brun închis. Cennini, op. cit., p. 60 spune „Culoarea aceasta e bună de folosit numai pe panou, deoarece, de lucrezi cu ea pe zid, de cum vine în atingere cu aerul, se înnegreşte şi îşi pierde culoarea”; Ghenadie în *Iconografie*, op. cit., p.293 spune că atunci când este lucrat pe tencuiala proaspătă de var” se înnegreşte în opt ciasuri”. Alterarea miniului de plumb în peroxid de plumb, ca de altfel şi a altor pigmenţi pe bază de plumb (ceruza şi litarga) este un proces de oxidare microbiologică, după cercetările efectuate de Julia P. Petrushkova şi Natalia N. Lyalicova *(Microbiological degradation of lead - containing pigments*, în Studies in Conservation 31, (1986) p. 65 - 69).

[50] Ocrurile sunt pigmenţi minerali, argile pigmentate cu oxid de fier hidratat ($Fe_2O_3 \cdot nH_2O$). Prin pierderea apei de cristalizare trece în ocru roşu, aşa cum s-a întâmplat la Moldoviţa în registrele superioare ale faţadei de sud, în urma unui incediu din 1677.

[51] *Erminia Picturii Bizantine*, op. cit., p. 318.

Aplicarea pe aureole şi pe stelele de pe fond a *foiţei de aur*, se observă începând cu picturile din secolul al XV-lea (Voroneţ, Bălineşti, Popăuţi, Neamţ). La unele picturi, s-a folosit şi *foiţa de argint*, aşa cum se observă la unele biserici de secolele al XVII-lea şi al XVIII-lea: Hurezi, Sf. Împăraţi Constantin şi Elena din Târgovişte, Răşinari, Sf. Elefterie Vechi din Bucureşti, Neguleşti-Bodeşti (Argeş).

Foiţele metalice erau lipite prin intermediul unui *mordant* (murdent, gulifarbă, mixtion) preparat pe bază de ulei de in şi pigmenţi, după cum s-a observat la majoritatea obiectivelor cercetate, sau mai rar întâlnit, a unui *poliment* (ambol roşu, bolus), după cum atestă erminiile[52].

De remarcat că la unele biserici şi în special la Suceviţa, s-a folosit *cerneala de aur* în cantităţi destul de mari la veşminte, aureole, motive decorative.

Începând din secolul al XIX-lea a început să se folosească un înlocuitor de aur, foiţa de schlagmetal, care cu tot verniul de protecţie s-a oxidat, înnegrindu-se.

18.3.2. Pictura exterioară

Picturi murale exterioare se observă la multe biserici răspândite în toate regiunile ţării împodobind total sau parţial faţadele acestora[53], însă cele din Bucovina se bucură de o atenţie deosebită.

Practicată încă de la sfârşitul secolului al XV-lea în Bucovina, cum o atestă fosta faţadă de vest a Voroneţului lui Ştefan cel Mare[54], decorarea în totalitate a faţadelor cu picturi a atins o înflorire maximă în secolul al XVI-lea, în timpul domniei lui Petru Rareş. Deşi numărul lor în această zonă a fost mare – multe din ele ajungând până astăzi doar fragmentar –, se remarcă în mod deosebit ansamblurile de a Humor (1535), Moldoviţa (1537), Arbore (1541), Voroneţ (1547)[55], precum şi cele de la Suceviţa (1601) ultima biserică de asemenea pictată integral la exterior[56].

Conservarea excepţională în climatul deosebit de aspru al Bucovinei a surprins cu atât mai mult, cu cât din toate culorile folosite de zugravii picturilor murale din alte ţări, albastru este prima culoare care dispare sub efectul intemperiilor. În cazul bisericilor din Bucovina se poate constata din contră, că trecând de la faţadele expuse către vest şi sud la cele către est şi nord, numărul culorilor care rezistă scade treptat, albastru azurit şi verdele malahit fiind pigmenţii ce se menţin cel mai bine, atât la fonduri cât şi pe veşminte, fiind ultimii care dispar. O conservabilitate deosebită o au şi perlele în relief de pe veşminte[57].

---

[52] *Erminia Picturii Bizantine*, op. cit., p. 42 - 45 şi p. 81 - 83.

[53] Pentru Ţara Românească un studiu a fost făcut de Andrei Paleolog, *Pictura exterioară din Ţara Românească*, Editura Meridiane, Bucureşti 1984.

[54] Fosta faţadă de vest a Voroneţului, actualmente în pridvorul adăugat în 1547 de mitropolitul Grigorie Roşca, mai păstrează fragmente din vechea pictură în podul pridvorului şi pe registrul de draperie. De asemenea, pe faţada de sud se află un registru cu un motiv decorativ geometric, deasupra soclului.

[55] Sorin Ullea, *Originea şi semnificaţia ideologică a picturii exterioare moldoveneşti (1)*, în Studii şi Cercetări de Istoria Artei, 1963, I, p. 57 - 93.

[56] Sorin Ullea, *Datarea ansamblului de pictură de la Suceviţa*, în *Omagiu lui George Oprescu*, cu prilejul împlinirii vârstei de 80 de ani, Bucureşti, 1961, p. 561 - 566.

[57] Ioan Istudor, Ion Balş, Revista Muzeelor, 5 (1968), (6), 495.

Conservarea deosebită a culorilor şi în special a azuritului, a malachitului, ca şi a perlelor de pe veşminte trebuie în primul rând atribuite liantului folosit şi se datorează unei tehnici speciale, deosebite de cea tradiţională a frescelor bizantine.

Pictura exterioară a fost realizată pe o tencuială specifică din mortar de var în amestec cu nisip şi cărămidă pisată[58] şi se remarcă printr-o rezistenţă mecanică şi la intemperii, deosebită.

Tehnica de pictură a fost foarte probabil una mixtă: s-a început prin aplicarea culorilor în frescă (fondurile) şi s-a continuat cu aplicarea unor culori ce conţin un liant organic, proteic, de obicei caseinat de calciu, pe tencuiala insuficient uscată[59, 60]. La rezistenţa deosebită a picturilor au mai contribuit:

• compatibilitatea deosebită a pigmenţilor cristalini (azurit, malahit, carbonat de calciu), cu liantul, în comparaţie cu pigmenţii argiloşi coloidali (ocru, ocru roşu, verde de pământ);

• efectul fungicid al pigmenţilor de cupru;

• rezistenţa mecanică superioară a caseinatului de calciu faţă de carbonatul de calciu.

Folosirea de către meşterii zugravi a unui liant proteic este demonstrată de prezenţa pe pictură a unei reacţii specifice proteinelor în prezenţa ionilor de cupru şi a mediului alcalin, prin formarea unei culori violete ("reacţia biuret") în zonele de interferenţă între substanţele semnalate mai sus[61]. Acest fenomen s-a observat la Humor, Voroneţ, Moldoviţa, Probota, Arbore, în pictura exterioară.

Au fost studiate picturile exterioare de la Voroneţ, Humor, Arbore, Moldoviţa, Probota şi Suceviţa, precum şi câteva picturi murale exterioare păstrate fragmentar, din alte regiuni ale ţării: Criscior, Râmeţi, Densuşi.

Analizând conservabilitatea straturilor de culoare pe faţade, se observă că în general sunt erodate cele expuse pe direcţia vânturilor dominante, nord – nord est, (Humor, Arbore). La Arbore pe faţada de est apare foarte clar conservabilitatea diferită a culorilor în funcţie de natura pigmenţilor folosiţi: pigmenţii de cupru (albastru azurit şi verde malachit) sunt cei mai rezistenţi fiind ultimii care dispar, în timp ce pigmenţii argiloşi (ocrurile galbene şi roşii şi pământul verde) au o conservabilitate ceva mai mică. De asemenea registrele inferioare sunt mai erodate decât cele superioare, protejate de streaşină. Cu prilejul lucrărilor de restaurare efectuate prin anii '60 la Voroneţ, această observaţie a stat la baza hotărârii de mărirea streaşinei.

---

[58] Rezultatele analizelor chimice efectuate în anul 1964 la Institutul de Proiectare şi Cercetare a Materialelor de Construcţie (IPCMC) asupra unor probe de tencuială de frescă din pictura exterioară a Voroneţului, recoltate din registrul inferior al faţadelor de sud şi de nord, sunt următoarele: pierderi la calcinare 28,16-28,67%, insolubil în HCl 34,5 -37,18%, SiO_2 1,63-2,54%, CaO 32,98-35,12%, MgO 0,06-0,247%, R_2O_3 1,11-1,67%. Din discuţiile purtate cu prof. dr. Al. Steopoe la data respectivă, s-a ajuns la concluzia că datorită cantităţilor foarte mici de probe de mortare ce s-au putut preleva (2-5 grame), rezultatele obţinute au o semnificaţie locală. Numai probe medii obţinute din cantităţi mai mari de mortare pot da rezultate care să caracterizeze proprietăţile tencuielilor respective. Cărămida pisată îmbunătăţeşte modulul de hidraulicitate al mortarului, având drept consecinţă mărirea rezistenţei la umezeală a tencuielii.

[59] Ioan Istudor, *Colloque sur la conservation des peitures murales des eglises de Bucovine*, Suceava, Roumanie, juillet 1977, p. 25.

[60] Paolo Benzi, în *Le pitture murali*, loc. cit., p. 87.

[61] Ioan Istudor, *Colloque sur la conservation des peintures murales des eglises de Bucovine, Suceava, Roumanie, juillet 1977*, p. 24.

Examinând pictura exterioară de la Voroneţ atrage atenţia conservarea într-o măsură mai bună a picturii de pe ultimele trei registre ale faţadelor de sud şi de nord ale pridvorului adăugat în 1547, în comparaţie cu cele corespunzătoare, de pe biserica lui Ştefan. Această comportare diferită a picturilor executate în 1547 credem că se datorează condiţiilor de formare a straturilor de culoare respective şi nu tehnicii de lucru de altfel impecabile. Pictura executată pe faţadele zidurilor proaspăt construite ale pridvorului au avut la dispoziţie o cantitate mai mare de umiditate şi de var pentru înglobarea lentă a pigmenţilor, în comparaţie cu faţadele zidurilor vechi, care au avut la dispoziţie doar umiditatea şi varul din *intonaco*.

O mai slabă conservare a straturilor de culoare a fost observată la Humor în pridvor, cu prilejul lucrărilor de restaurare a picturilor din etapa 1973 – 1977. Aici s-a observat, în lumină razantă, un puternic proces de exfoliere a culorilor, fenomen constatat ulterior la Moldoviţa, ca de altfel şi la alte pridvoare deschise (Hurezi). Condiţiile de microclimat specifice acestora, stau cu siguranţă la baza alterărilor observate.

Trebuie subliniat faptul că meşterii zugravi ai picturilor murale din România au reuşit de-a lungul secolelor să creeze şcoli autohtone de zugravi, care s-au remarcat atât prin realizările artistice, cât prin ingeniozitatea soluţiilor tehnice adoptate, dovada în acest sens constituind-o pictura murală exterioară din Bucovina.

18.3.3. Pictura murală "al secco" (ulei, tempera)

Restaurările efectuate asupra picturilor murale în decursul timpului, au fost impuse atât de degradările suferite de stratul de culoare (în special prin exfolieri sau pulverizări ale pigmentului), cât şi de tencuielile respective (intonaco şi arriccio), ca urmare a dislocărilor şi descompunerilor suferite pe registrele inferioare datorită umidităţii de capilaritate (igrasiei), iar pe cele superioare şi în turle, în urma infiltraţiilor de apă.

Înlocuirea straturilor de culoare alterate cu altele, s-a făcut foarte adesea prin folosirea unei tehnici de pictură *al secco*, de cele mai multe ori în culori de tip *tempera* cu emulsia de ou ca liant, aplicate pe pictura originală în frescă. Pigmenţii folosiţi cu această ocazie pot ajuta uneori la datarea *post quem* a intervenţiilor, după cum s-a arătat în capitolul introductiv. Intervenţiile de proporţii mai mari, realizate printr-o repictare totală a frescei originale, s-au făcut direct pe aceasta, sau după o acoperire prealabilă printr-o văruială, un glet de var sau ipsos, sau printr-un intonaco, în funcţie de tehnica adoptată pentru noua pictură.

Pe la jumătatea secolului al XIX-lea, a apărut în pictura murală a bisericilor noastre, o tehnică nouă de pictură, pictura în ulei. Aplicată în paralel cu pictura tradiţională în frescă, pictura în ulei se bucura de aprecierea atât a beneficiarilor, cât şi a pictorilor, datorită unei palete de culori mai bogate, fără restricţii ca la frescă, cu care se putea obţine o varietate de tonuri şi o strălucire a culorilor, ca şi a posibilităţii suprapunerilor de culoare cu mai multă uşurinţă. Noua tehnică a fost din plin aplicată şi la un număr mare de case şi palate. Dintre obiectivele ce au primit o pictură nouă în această tehnică, mi s-a oferit prilejul să studiez câteva: mânăstirea Zamfira, castelul Peleş, palatul Ghica Tei, muzeul Haşdeu din Câmpina, precum şi bisericile

Sf. Spiridon Nou din Bucureşti, Sf. Nicolae Domnesc din Iaşi, Sf. Treime-Tocile din Braşov şi altele.

Multe biserici ce aveau o pictură în frescă[62] au fost repictate în ulei, prin suprapunerea directă a culorilor în ulei pe frescă, sau prin martelarea prealabilă a acesteia, aşa cum s-a procedat la bisericile Galata din Iaşi, Coşula, Doamnei din Bucureşti şi la multe altele.

Pictura nouă în ulei a fost executată pe un glet de gips aplicat pe o tencuială obişnuită din var şi nisip, după tehnica specifică.

În unele intervenţii de repictare în ulei s-au folosit grunduri din cretă şi clei (Coşula, Galata), iar în altele s-a aplicat culoare peste culoare (biserica Slobozia din Bucureşti, Schitul Maicilor şi altele).

Paleta de culori cuprindea pigmenţi ca: albastrul de Prusia (pigmentul albastru cel mai mult folosit atât în tempera cât şi în ulei), galbenul şi verdele de crom[63], roşul de garanţă, albastrul indigo, albul de plumb, albul de zinc, auripigmentul, precum şi pigmenţi binecunoscuţi, ca: ocrurile galbene, roşii şi brune, roşul vermion, albastrul ultramarin şi oxidul verde de crom.

Succesele obţinute de chimişti pentru realizarea de noi materii colorante, au condus în a doua jumătate a secolului al XIX-lea la dezvoltarea unei noi industrii, aceea a coloranţilor organici de sinteză. Folosiţi ca atare sau depuşi pe un suport mineral adecvat, coloranţii organici de sinteză au stat – încă de la descoperirea lor – la baza obţinerii unei game foarte variate de pigmenţi utilizaţi în tehnici de pictură "al secco" şi în intervenţii de restaurare[64].

18.3.4. Pictura pe lemn (biserici de lemn şi icoane din iconostase)

Dintre numeroasele biserici de lemn din ţara noastră, cele mai renumite, atât prin arhitectura lor deosebită, cât şi prin decoraţia artistică a pereţilor, se găsesc în Maramureş, majoritatea fiind construite şi pictate între a doua jumătate a secolului al XVIII –lea şi prima jumătate a secolului al XIX-lea.

Cu prilejul desfăşurării unor ample lucrări de restaurare, am studiat probe provenind din pictura murală a câtorva dintre ele. La toate, pe bârnele de lemn, tratate în prealabil cu o soluţie de clei animal (obţinut prin fierberea pieilor şi a oaselor), s-a aplicat un grund din gips şi clei pe care s-a pictat în tempera cu ou[65]. Între bârne s-au lipit benzi de pânză de in sau de cânepă, pentru a da o continuitate straturilor

---

[62] Operaţiile de decapare a repictărilor în ulei efectuate la câteva biserici în deceniile trecute (bisericile Creţulescu şi Slobozia din Bucureşti, Coşula şi altele), au scos la iveală fresce cu calităţi artistice net superioare picturii în ulei.

[63] Verdele de crom este un amestec de galben de crom şi albastru de Prusia.

[64] Multe din culorile folosite astăzi în operaţia de integrare – acuarele sau tempere – sunt alcătuite şi din pigmenţi organici. Marcajele de pe tuburile de culori indică de multe ori nuanţa originală, nu şi compoziţia chimică a lor. Deşi multe din acestea sunt de calitate, în sensul că prezintă o stabilitate chimică şi la lumină a culorii destul de bună, pentru integrări se recomandă folosirea unor culori sigure, alcătuite din pigmenţi minerali, verificaţi în prealabil.

[65] *Erminia picturii bizantine*, p. 4 şi p. 47 - 51.

de culoare și pentru a prelua, prin elasticitatea lor, variațiile de volum ale lemnului cauzate de modificările temperaturii și umidității[66].

Majoritatea probelor prelevate din iconostase provin din icoane împărătești

Culorile sunt aplicate în tempera cu emulsie de ou, folosindu-se pigmenții specifici enumerați în capitolul precedent despre pictura "al secco". Se remarcă aici folosirea pigmentului albastru indigo, pigment de origine vegetală.

18.4. Rezultatele analizelor

Rezultatele analizelor întreprinse asupra obiectivelor cercetate au fost redate în următoarele tabele: tabelul 1- **epoca antică (secolele II-X)**; tabelul 2 - **secolele XIV și XV**; tabelul 3 - **secolul al XVI-lea**; tabelul 4 - **secolul al XVII-lea**; tabelul 5 - **secolul al XVIII-lea**; tabelul 6 - **secolul al XIX-lea**; tabelul 7 **secolul al XX-lea**; - **pictura murală "al secco"**; tabelul 8 pictura **„al secco" din sec. al XIX-lea**; tabelul 9 – **pictura murală „al secco" din sec. XX**; tabelul 10 - **pictura în tempera a unor biserici de lemn**; tabelul 11, **pictura unor icoane din iconostase (tempera și ulei pe lemn)**; tabelul 12 – **numele persoanelor care au prelevat probe de pictură** sau care au participat la prelevarea lor;

În tabele au fost folosite următoarele abrevieri:
jud. = județul;
com. = comuna;
bis. = biserica;
m-rea. = mânăstirea;
Adorm. M. D. = biserică cu hramul Adormirea Maicii Domnului;
săp. arh. = probe provenite din săpături arheologice.

în coloana "preparația pereților", cifrele exprimate în mm indică grosimea tencuielii respective; cantitatea de nisip din mortarul uscat este exprimată procentual (%).

66 Observații interesante asupra acestui subiect sunt date de Anca Pop Bratu și Mihai Pop: *Technique des peintures des eglises en bois de Maramureș*, în Colloque sur la Conservation et la Restauration des Peintures Murales, Suceava, Roumanie, juillet 1977, p. 100 - 106.

Tabelul 1

Pigmenţii şi preparaţia pereţilor pentru pictura murală, în secolele II –X (frescă)

Nr crt	Obiectivul	Prelevare	ocru	ocru roşu	albastru egiptean	verde de pământ	negru cărbune de lemn	alb de var	Preparaţia pereţilor
1	Constanţa, hypogeul cu banchet (pe faleză), sec.IV	19, 43	•	•	•	•	•	•	pe o tencuială din mortar de var cu paie, în grosime de 15 – 25 mm (*arriccio*) s-a aplicat un *intonaco* în grosime de 5 – 8 mm din mortar de var cu nisip de mare în care se observă urme de cărămidă pisată, fragmente mici de scoici şi urme de argilă
2	Constanţa, cripta bazilicii (str. M. Eminescu), sec VI	43	•	•	•	•	•	•	tencuială din mortar de var cu nisip de mare, paie, praf de cărămidă; pe suprafaţă are un glet de var
3	Constanţa, hypogeul cu orantă (str. Tomis), sec. VI	43	•	•	•	•	•	•	tencuială din mortar de var cu nisip de mare, paie, praf de cărămidă; pe suprafaţă are un glet de var cu puţin nisip fin
4	Ostrov, jud. Constanţa, Cavoul Roman sec. II– III (săp. arh.)	99		•					*intonaco*: var–nisip fin, 10 mm *arriccio*: var–nisip grosier, 8 mm
5	Nufărul, jud. Tulcea, (săp.arh)	26, 34	•	•		•	•	•	var cu urme de paie; alt pigment observat este ocru brun.

Tabelul 2

Pigmenţii şi preparaţia pereţilor pentru pictura murală în secolele XIV – XV (frescă)

Nr. crt.	Obiectivul	Prelevare	ocru	ocru roşu	cinabru	miniu de plumb	albastru azurit	lapis lazuli	albastru smalţ	verde de pământ	verde malachit	alb de var	negru cărbune de lemn	aur	ocru brun	Preparaţia pereţilor (compoziţia mortarelor pentru tencuialile de *intonaco* şi *arriccio*)
Ţara Românească																
1	Cetăţeni, jud. Argeş, bis. nr.3 (săp. arh.)	21	•	•	•							•	•			*intonaco*: var–paie 2 – 12 mm; *arriccio*: var– nisip
2	Corbii de piatră, jud. Argeş, bis. rupestră	43	•	•	•							•	•			*intonaco*: var–pleavă 5 – 15 mm
3	M-rea Cozia, Călimăneşti, jud. Vâlcea pronaos	43 55	•	•	•			•		•		•	•			*intonaco*: var–puzderie de cânepă 10 – 30 mm
4	Curtea de Argeş – prima biserică voievodală (săp. arh.)	25	•	•	•					•			•			*intonaco*: var – paie; *arriccio* (probabil) din mortar de var cu nisip
	– biserica Domnească	43 55	•	•	•			•		•		•	•			*intonaco*: var– paie

Nr. crt.	Obiectivul	Prelevare	ocru	ocru roşu	cinabru	miniu de plumb	albastru azurit	lapis lazuli	albastru smalţ	verde de pământ	verde malachit	alb de var	negru cărbune de lemn	aur	ocru brun	Preparaţia pereţilor (compoziţia mortarelor pentru tencuialile de *intonaco* şi *arriccio*)
5	Vodiţa, sat Vârciorova, jud. Mehedinţi ruinele bis. (săp. arh.)	17	•	•	•			•		•		•	•			*intonaco*: var- paie, pleavă 25 – 40 mm
							Moldova									
6	Bălineşti, SV, bis. Sf. *Nicolae* – interior	43,	•	•	•		•			•		•	•	•	•	*intonaco*: var – câlţi; *arriccio*: var – nisip, cărămidă pisată, (64%)
	– exterior	80	•	•			•			•		•	•		•	*intonaco*: var–câlţi, 15 mm
7	Botoşani, BT bis. *Sf. Nicolae* Popăuţi	43, 87	•	•			•			•		•	•	•	•	*intonaco*: var –câlţi
8	Giuleşti, SV bis. veche (săp. arh.)	8, 9	•	•	•					•		•	•			*intonaco*: var – paie, nisip, praf de cărămidă (36 %), 12 – 15 mm *arriccio*: var – paie, nisip (40 %)
9	Hârlău, IS bis. *Sfântul Gheorghe*	84, 87	•	•						•		•	•			*intonaco*: var-câlţi, 10 mm grosime
10	Humor, SV bis veche (săp. arh.)	17	•	•	•		•			•		•	•		•	*intonaco*: var – paie, nisip (30 %), 10 – 20 mm *arriccio*: var – nisip (36 %) 10 – 30 mm
11	Moldoviţa, SV com. Vatra Moldoviţei, bis. veche (săp. arh.)	17	•	•	•				•	•		•	•			un singur strat de tencuială din mortar de var, 10 – 30 mm
12	Neamţ, NT com.Vânători, bis. mănăstirii Neamţ, altar	43	•	•						•		•	•	•		*intonaco*: var-câlţi; *arriccio*: var-puzderie
13	Pătrăuţi, SV bis. *Sf. Cruce*	43	•	•	•	•	•		•	•		•	•		•	*intonaco*: var – câlţi, 1 – 2 mm *arriccio*: var – paie, pleavă
14	M-rea Putna, SV biserica (săp. arh.)	100	•	•	•					•		•	•			*intonaco*: var – câlţi
15	Suceava, SV cetate, paraclis (săp. arh.)	53	•	•	•					•		•	•			*intonaco*: var–nisip, praf de cărămidă
16	Suceava, SV bis. *Sf. Gheorghe Mirăuţi* (săp. arh.)	53	•	•	•			•		•		•	•			*intonaco*: var–paie, pleavă, nisip fin, praf de cărămidă, 35 mm *arriccio* :var cu paie şi nisip, (64%), 30 mm
17	Suceava, SV bis. *Sf. Ilie*, interior	42	•	•	•	•	•		•	•		•	•	•	•	*intonaco*: var – câlţi, *arriccio*: var – paie, pleavă

Nr. crt.	Obiectivul	Prelevare	ocru	ocru roșu	cinabru	miniu de plumb	albastru azurit	lapis lazuli	albastru smalț	verde de pământ	verde malachit	alb de var	negru cărbune de lemn	aur	ocru brun	Preparația pereților (compoziția mortarelor pentru tencuialile de *intonaco* și *arriccio*)
18	**Voroneț, SV, bis. *Sf.Gheorghe*** **– altar**	**43, 80**	•	•	•		•		•	•		•	•	•		*intonaco*: var-câlţi, 3 - 6 mm, *arriccio*: var-pleavă
	– naos fosta fațadă a lui Ștefan cel Mare*	**43**	•	•						•		•	•			*intonaco*: var-câlţi 10 - 15 mm *arriccio*: var-pleavă
	Transilvania															
19	**Crișcior, HD bis. *Adormirea M. Domnului*** **– interior**	**43, 101**	•	•							•	•	•		•	*intonaco*: var – nisip
	– exterior		•	•			•					•	•			*intonaco*: var– nisip și paie
20	**Cuhea, MM bis. (săp. arh.)**	**72**		•								•	•			*intonaco*: var, 6 – 8 mm
21	**Densuș, HD, bis. *Sf. Nicolae*** **–interior sud-est și nord-est**	**43**	•	•	•		•			•		•	•			*intonaco* :var– pleavă
	–exterior sud		•	•									•			*intonaco*: var –nisip
	–exterior vest						•						•			*intonaco*: var– pleavă
22	**Chilieni, CV, bis. Unitariană**	**51**	•	•								•	•			*intonaco*: var – nisip, 20 – 30 mm, 1 : 2
23	**Drăușeni, BV com. Cața, bis. Evanghelică**	**58**		•								•	•			*intonaco*: var– nisip 1: 0,4 *arriccio*: var–nisip 1:3
24	**Hălmagiu, AR bis. *Adormirea M.Domnului*** **– altar**	**43, 80**	•	•						•	•	•	•			*intonaco*: var–nisip 5:1
	– naos		•	•			•		•		•	•	•		•	*intonaco*: var–paie
	– proscomidie		•	•								•	•			*intonaco*: var–câlţi, 2 – 3 mm; *arriccio*: var–pleavă
25	**Hărman, BV, capela bisericii evanghelice**	**43, 58**	•	•	•		•				•	•	•			*intonaco*: var–pleavă, paie 1 – 3 mm
26	**Gârbova de Sus, AB, ruinele bisericii din deal**	**98**	•							•						*intonaco*: var–nisip
27	**Ghelința, CV, bis. catolică**	**58**	•	•								•	•		•	*intonaco*: var–nisip 1 : 1, 10 – 15 mm
28	**Leșnic, HN, bis. *Sf. Nicolae***	**43**	•	•				•		•		•	•			*intonaco*: var–pleavă
29	**Lipova, AR, bis. *Adormirea M.Domnului*, interior, strat I.**	**29, 30**	•	•								•	•			var, câlţi, nisip fin

Nr. crt.	Obiectivul	Prelevare	ocru	ocru roșu	cinabru	miniu de plumb	albastru azurit	lapis lazuli	albastru smalț	verde de pământ	verde malachit	alb de var	negru cărbune de lemn	aur	ocru brun	Preparația pereților (compoziția mortarelor pentru tencuialile de *intonaco* și *arriccio*)
30	Moșna, SB, bis. Evanghelică	36	•									•	•			*intonaco*: var-călți *arriccio*: var- nisip
31	Ostrov, HN, bis *Pogorârea Sf. Duh*	101	•	•			•			•		•	•			*intonaco*: var-pleavă
32	Peșteana, HN, bis. *Sf. Ilie*	101	•	•								•				*intonaco*: var-pleavă
33	Râmeți, AB, biserica *Izvorul Tămăduirii* -proscomidie -tâmplă și pronaos (parțial)	43	• •	• •	 •				 •	 •		• •	 •		• •	*intonaco*: var *intonaco*: var, călți și puțin nisip
34	Râu de Mori, HD – naos și altar – arc altar (ruinele bis.)	43, 101	• •	• •						• •		•	•			*intonaco*: var, pleavă și puțin nisip *intonaco*: var – călți
35	Remetea, BH bis. reformată	43	•	•			•				•	•	•		•	*intonaco* din var,nisip 1:1 și urme călți
36	Ribița, HD bis. *Sf. Nicolae*	43, 101	•	•	•						•	•	•		•	*intonaco*: var– nisip 1:1, paie
37	Sânpetru, BV, bis. evanghelică	60	•	•								•	•			*intonaco* var–nisip 3 – 20 mm, (62%) *arriccio* var–nisip
38	Sântămărie Orlea, HD, bis. reformată	43	•	•			•			•		•	•			*intonaco* var–nisip alt pigment folosit negru oxid de fier
39	Sighișoara, MS, bis. din deal	36, 43	•	•	•	•	•				•	•	•			*intonaco* var–nisip alți pigmenți: roșu oxid, galben masicot (oxid de plumb)
40	Strei, HD biserica	15	•	•						•		•	•			*intonaco* var–nisip
41	Strei Sângeorgiu, HD, biserica -pictură 1313 -pictură 1408	15, 78	•	•								• •	• •			*intonaco* var–pleavă *intonaco* var–nisip
42	Voivozi, BH, com. Popești, (săp.arh)biserica	72		•								•	•			*intonaco* din var, 3 - 6 mm
43	Zlatna, AB, bis. *Adormirea M.D.* (parțial)	101		•												*intonaco* var–nisip

• Fosta fațadă Ștefan cuprinde registrul cu figuri geometrice de pe fațada de sud, deasupra soclului; de asemenea se mai păstrează pe fosta fațadă de vest fragmente de tencuială pictată în podul pridvorului, precum și fragmente din vechea draperie.

Pigmenţii şi preparaţia pereţilor pentru pictura murală în secolul XVI (frescă)

Nr. crt.	Obiectivul		ocru	ocru roşu	cinabru	miniu de plumb	azurit	albastru smalţ	verde de pământ	verde malachit	verde artificial de cupru	alb de var	negru cărbune de lemn	aur	ocru brun	Preparaţia pereţilor (compoziţia mortarelor pentru tencuielile de *intonaco* şi *arriccio*)
	Ţara Românească															
1	Curtea de Argeş, AG, Biserica Episcopală *)	43	•	•	•	•		•	•			•	•	•		*intonaco*: var-câlţi, 5 – 10 mm *arriccio*: var, paie, puzderie, 6 – 10 mm
2	M-rea Snagov, IF, – bis. mănăstirii – coloana de SV – absida de sud	43 56	• •	• • •	•	• •	•	•	•			• •	• • •	•	• •	*intonaco*: var- paie *intonaco* var – câlţi *intonaco* var – câlţi
3	Târgovişte, DB, bis. *Domnească*	43	•		•				•			•	•			*intonaco*: var – câlţi, 6 – 8 mm
4	Târgovişte, DB biserica vechii mitropolii (săp. arh.)	43	•	•	•				•			•	•			*intonaco*: var *arriccio*: var – nisip, văruit
5	Tismana, GJ, bis. mănăstirii, pronaos	43	•	•		•		•	•	•		•	•			*intonaco*: var–câlţi *arriccio*: var–nisip, (62%), 10 – 12 mm
6	Râmnicu Vâlcea, VL, bis. *Cuvioasa Parascheva*	43	•	•	•			•	•			•	•		•	*intonaco*: var, câlţi, puţin nisip fin, 5 – 8 mm *arriccio*: var–nisip(26%)
*) *fragmente de pictură murală originală extrasă în secolul XIX, actaulmente la Muzeul Naţional de Artă*																
	Transilvania															
7	Bârsău, HD com. Hărău, biserica *Sf. Nicolae*	68,	•	•			•			•		•	•			*intonaco*: var–câlţi
8	Daia, HR, bis. reformată	65	•	•	•	•				•		•	•			*intonaco*: var–nisip alt pigment: negru oxid
9	Sighişoara, MS, *Casa cu cerb*, etaj,	15, 43	•	•		•			•	•		•	•			tencuială var–nisip (75%) *fresco–secco*
	Moldova															
10	Arbore, SV, – interior – exterior (bis. *Tăierea Capului Sf. Ioan Botezătorul*)	43	• •	• •	•		• •		• •	•	 •	• •	• •	• •	• •	*intonaco*: var cu câlţi, (paie, pleavă) *intonaco*: var – paie, pleavă, 6 – 10 mm *arriccio*: var, paie, pleavă şi puţin praf de cărămidă
11	M-rea. Bistriţa, NT com. Viişoara, paraclis	43	•	•	•		•		•			•	•	•		*intonaco* var- câlţi *arriccio* var-pleavă
12	Botoşani, jud. Botoşani, bis. Armenească, *Adormirea M. D.* (săp. arh.)	41	•	•								•	•		•	*intonaco*: var 3 – 6 mm *arriccio*: var-nisip
13	Coşula, BT, com. Copălău, bis. *Sf. Nicolae*,	15, 43	•	•	•		•		•	•		•	•	•		*intonaco* var- câlţi, 10mm *arriccio* var-nisip 1:1, 5 – 7 mm , *văruit*

Nr. crt.	Obiectivul	ocru	ocru roșu	cinabru	miniu de plumb	azurit	albastru smalț	verde de pământ	verde malachit	verde artificial de cupru	alb de var	negru cărbune de lemn	aur	ocru brun	Preparația pereților (compoziția mortarelor pentru tencuielile de *intonaco* și *arriccio*)
14	Drăgoiești, SV, bis. veche (săp. arh.) 8	•	•	•		•		•			•	•	•	•	*intonaco*: var-paie
15	Humor, SV, bis. mănăstirii -interior 43	•	•	•	•	•		•	•		•	•	•	•	*intonaco* var-câlți, 5 – 8 mm
	-exterior	•	•			•		•	•		•	•	•	•	*intonaco* var-nisip, praf de cărămidă
16	Iași, IS 43 biserica Galata, (turlă naos)	•	•	•			•	•	•		•	•			*intonaco* var-câlți, nisip fin
17	Moldovița, SV, com. Vatra Moldoviței, bis. mănăstirii -interior 43	•	•	•	•	•		•	•		•	•	•	•	*intonaco* var-câlți
	-exterior	•	•			•	•	•	•		•	•			*intonaco* var- nisip,
18	Părhăuți, SV, bis. *Tuturor Sfinților*, 43	•	•			•		•			•	•	•		*intonaco* var-pleavă, 3 – 15 mm *arriccio* posibil parțial din var : nisip
19	Pătrăuți, SV, biserica *Sf. Cruce*, 43 exterior, vest	•	•			•		•			•	•			*intonaco*: var-pleavă
20	M-rea Probota, SV, 5, 43 bis. mănăstirii -interior	•	•	•		•		•	•		•	•	•	•	*intonaco*: var –câlți, praf de cărămidă
	- exterior	•	•			•		•	•		•	•		•	*intonaco*: var-nisip, praf de cărămidă
21	Roman, NT, 44, Biserica Episcopală, 43	•	•			•		•			•	•	•		*intonaco*: var-câlți, 5 – 7mm *arriccio*: var, 5 – 7 mm
22	Slatina, SV, com. Drăceni, 15, 43 bis. mânăstirii (săp. arh)	•	•				•			•	•	•	•	•	*intonaco* :var – paie
23	Suceava, SV, bis. *Sf. Dumitru*, exterior, 42	•	•			•			•		•	•			*intonaco*: var-nisip fin, câlți, 8 – 10 mm *arriccio*: var-nisip fin
24	Suceava, SV, bis. *Sf. Ilie*, exterior, 42	•	•					•		•	•	•			*intonaco* var –- câlți
25	Suceava, SV, M-rea. *Sf. Ioan cel Nou*, bis. *Sf. Gheorghe* -interior 29, 15, 43	•	•		•	•		•	•		•	•	•	•	*intonaco*: var-câlți, paie *arriccio*: var-nisip, *văruit*
	-exterior 7, 15, 43	•	•			•		•	•		•	•			*intonaco*: var-nisip, praf de cărămidă *arriccio*: var-pleavă
26	Suceava, SV, M-rea. *Sf. Ioan cel Nou*, bis. *Sf. Gheorghe*, scena „Ofranda baldachinului" , 29	•	•	•			•	•			•	•	•	•	*intonaco*: var –- câlți
27	M-rea Sucevița, SV, biserica mănăstirii - interior 29, 43, 80	•	•	•	•		•	•	•	•	•	•	•	•	*intonaco*: var-câlți, *arriccio*: var-câlți, nisip fin
	- exterior 7, 15, 43	•	•				•	•	•		•	•	•		*intonaco*: var-câlți *arriccio*: var- câlți, puzderie, puțin nisip; var-nisip (60%)
28	M-rea Sucevița, SV, 43, 80 Pridvorul de sud	•	•	•			•	•			•	•		•	*intonaco*: var – câlți

Nr. crt.	Obiectivul	ocru	ocru roșu	cinabru	miniu de plumb	azurit	albastru smalț	verde de pământ	verde malachit	verde artificial de cupru	alb de var	negru cărbune de lemn	aur	ocru brun	Preparația pereților (compoziția mortarelor pentru tencuielile de *intonaco* și *arriccio*)
29	M-rea Sucevița, SV 16 Turnul de la intrare, icoana de hram	•	•				•	•			•	•	•		*intonaco*: var – câlți
30	M-rea Voroneț, SV bis. *Sf. Gheorghe* – pronaos (1550) 43, 96	•	•	•		•	•	•			•	•	•		*intonaco*: var-câlți
	– pridvor (1547) 43, 96	•	•		•	•			•		•	•	•		*intonaco*: var-câlți
	– exterior (1547) 43, 80	•	•			•	•	•	•		•	•	•		*intonaco*: var-nisip, pleavă, cărămidă pisată, 3 – 13 mm; (32 – 62%)

Tabelul 4

Pigmenții și preparația pereților pentru pictura murală în secolul XVII (frescă)

Nr. crt.	Obiectivul	ocru	ocru roșu	cinabru	miniu de plumb	foiță de argint	albastru artificial de cuppru	albastru smalț	verde de pământ	verde malachit	verde artificial de cupru	alb de var	negru cărbune de lemn	aur	ocru brun	Preparația pereților (compoziția mortarelor pentru tencuielile de *intonaco* și *arriccio*)
	Țara Românească															
1	Băjești, AG 39, 43 bis. *Adorm. M.D.*	•	•		•			•	•	•	•	•	•	•		*intonaco*: var-câlți, 6 mm; *arriccio*: var-nisip, văruit
2	M-rea Brebu, PH 11, 101 frescă în pronaos, în glaful ferestrelor și sub repictare	•	•						•			•	•			*intonaco*: var-câlți, nisip fin; alt pigment: azurit
3	Buzău, BZ, 61 Catedrala Episcopală	•	•	•			•		•	•		•	•		•	*intonaco*: var-câlți *arriccio*: var-nisip
4	București, 43 M-rea Cotroceni, biserica	•	•		•			•	•			•	•			*intonaco*: var-câlți
5	București, 84,103 bis. *Doamnei*	•	•	•					•			•	•			*intonaco*: var-câlți *arriccio*: var-nisip
6	București, 43 biserica *Fundenii Doamnei*	•	•					•			•	•	•	•		*intonaco*: var-câlți 8 – 10 mm
7	București, 43 M-rea. Plumbuita, biserica	•	•					•	•			•	•			*intonaco*: var-câlți, 8 – 10 mm *arriccio*: var-nisip
8	București, 43,84 bis. Slobozia	•	•	•			•		•		•	•	•		•	*intonaco*: var-câlți, 2 – 3 mm *arriccio*: var-nisip

Nr. crt.	Obiectivul	ocru	ocru roșu	cinabru	miniu de plumb	foiță de argint	albastru artificial de cupru	albastru smalț	verde de pământ	verde malachit	verde artificial de cupru	alb de var	negru cărbune de lemn	aur	ocru brun	Preparația pereților (compoziția mortarelor pentru tencuielile de *intonaco* și *arriccio*)
9	Schitul Codreni, IL, ruine 43	•	•									•	•			*intonaco*:var-câlți *arriccio*: var-paie, pleavă
10	Cornetu, VL, 7 bis schitului	•	•		•			•	•			•	•		•	*intonaco*: var-câlți, 5 - 10 mm *arriccio*: var-nisip, 1 :2 *văruit*
11	Coșoteni, TR com. Vedea, 7 bis. *Sf. Dimitrie și Sf. Gheorghe*	•	•	•					•			•	•			*intonaco*: var: câlți, 6 - 12 mm *arriccio*: var: nisip
12	Dobreni-Vărăști, GR, bis. *Adormirea M.Domnului* pronaos 3,43	•	•	•				•	•			•	•		•	*intonaco*: var-câlți, paie, pleavă, 5 - 6 mm *arriccio*: var-nisip, 12 - 15 mm, *văruit*
13	Domneștii de Sus, GR, bis *Cuvioasa Parascheva* 43	•	•	•				•				•	•			*intonaco*: var-câlți, 2 - 3 mm *arriccio*: var- nisip, 12 mm, *văruit*
14	Făgărași, BV 43,55 bis. *Sf. Nicolae*	•	•		•			•	•			•	•	•		*intonaco*: var-câlți *arriccio*: var-nisip
15	Filipești de Pădure, PH 43, 55 bis. *Sf. Trei Ierarhi*	•	•					•	•			•	•	•		*intonaco*: var-câlți: 5 mm
16	Hurezi, VL, bis. mânăstirii 43, 55 – biserica mare – paraclis vest	• •	• •	•	•	•	•	• •	• •		•	• •	• •	• •	• •	*intonaco*: var-câlți, 5mm *intonaco*: var-cîlți *arriccio*: var-paie
17	Pitești, AG bis. *Buna Vestire*, proscomidie				•			•				•	•		•	*intonaco*: var-câlț
18	Plătărești, IF 39,43 bis. *Sf. Mercurie*, pronaos	•	•	•				•	•			•	•	•		*intonaco*: var-câlț 5 - 15 mm *arriccio*: var-nisip 10mm
19	Sadova, DJ, 7 bis. *Sf. Nicolae*	•	•	•		•			•			•	•	•	•	*intonaco*: var-câlți *arriccio*: var-paie
20	Săcueni, DB, 43 bis. *Nașterea Domnului*	•	•						•			•	•			*intonaco*: var-câlți 5 mm *arriccio*: var-nisip, *văruit* (alt pigment – roșu oxid)
21	Slobozia, IL 7 bis. *Sf. Voievozi*	•	•				•		•		•	•	•	•	•	*intonaco*: var-câlți *arriccio*: var-nisip
22	Târgoviște, DB bis. *Domnească* 13, 29, 30,37, 43, 80	•	•	•	•			•	•			•	•	•		*intonaco*: var-câlți: 10-12 mm; identificat și albastru azurit
22	Târgoviște, DB, 43 bis. *Sfinții Împărați*,	•	•		•	•	•		•		•	•	•	•		*intonaco*: var-puzderie ariccio: var-nisip 1:1, 15 mm *văruit și martelat*
24	Târgoviște, DB 18 bis. *Stelea*	•	•	•	•			•	•			•	•			*intonaco*: var-câlți, 2 - 12 mm, două straturi (alt pigment -roșu oxid)

Nr. crt.	Obiectivul	ocru	ocru roşu	cinabru	miniu de plumb	foiţă de argint	albastru artificial de cupru	albastru smalţ	verde de pământ	verde malachit	verde artificial de cupru	alb de var	negru cărbune de lemn	aur	ocru brun	Preparaţia pereţilor (compoziţia mortarelor pentru tencuielile de *intonaco* şi *arriccio*)
25	Târguşorul Vechi, PH, biserica *Sf. Arhangheli*, (ruine) 43	•		•						•		•	•	•		*intonaco*: var-câlţi
26	Schitul Topolniţa, MH 4	•	•	•				•			•	•	•	•	•	*intonaco*: var –pleavă *arriccio*: var-nisip, *văruit*
27	Vlădeşti, AG, 43 bis. *Tăierea Capului Sf. Ioan Botezătorul*	•	•	•	•		•		•		•	•	•	•	•	*intonaco*: var-câlţi, 2-5mm *arriccio*: var-nisip în pridvor : *intonaco* var-nisip şi câlţi; alt pigment – ultramarin
	Moldova															
28	Dragomirna, SV, bis. *Coborârea Sf. Duh* 43,80	•	•	•	•			•	•	•		•	•	•		*intonaco*: var-câlţi
29	Iaşi, 6 bis. *Barnovschi*	•	•								•	•	•			
30	Tg. Trotuş, BC 7,43 bis. *Sf. Voievozi*	•	•		•			•			•	•	•			*intonaco*: var-câlţi, 8 – 12 mm *arriccio*: var-paie 10 – 20 mm
	Transilvania															
31	Făgăraşi, BV 43,55 bis. *Sf. Nicolae*	•	•		•			•	•			•	•	•		*intonaco* var – câlţi, *arriccio* var – nisip
32	Lăzarea, HG 43 castelul	•	•							•			•			*intonaco*: var-nisip, cu glet de var

Tabelul 5

Pigmenţii şi preparaţia pereţilor pentru pictura murală în secolul XVIII (frescă)

Nr crt	Obiectivul	ocru	ocru roşu	cinabru	miniu de plumb	albastru smalţ	albastu artificial de cupru	verde de pământ	verde artificial de cupru	verde malachit	alb de var	negru cărbune de lemn	aur	foiţă de argint	ocru brun	Preparaţia pereţilor (compoziţia mortarelor pentru tencuielile de *intonaco* şi *arriccio*)
1	M-rea Aninoasa, AG, 43 – biserica *Sf. Nicolae*	•	•		•	•	•	•	•		•	•				*intonaco*: var-câlţi, 5 mm *arriccio*: var-nisip
	– paraclisul (pronaos, naos vest)	•	•		•	•		•		•	•	•				*intonaco*: var-câlţi 2 – 6 mm *arriccio* :var-nisip *văruit şi ciocănit*
2	Baia de Fier, GJ 43 bis. *Toţi Sfinţii*	•	•	•	•	•			•		•	•			•	*intonaco*: var-puzderie 5 – 10 mm

Nr crt	Obiectivul	ocru	ocru roșu	cinabru	miniu de plumb	albastru smalț	albastru artificial de cupru	verde de pământ	verde artificial de cupru	verde malachit	alb de var	negru cărbune de lemn	aur	foiță de argint	ocru brun	Preparația pereților (compoziția mortarelor pentru tencuielile de *intonaco* și *arriccio*)
3	Balotești, IF 3, 43 bis. *Sf. Nicolae*	•	•		•						•	•				*intonaco*: var-câlți
4	Balamuci, IF, 43 com. Nuci, sat Balta Neagră bis. *Schitului Sitaru*	•	•	•	•	•		•	•		•	•	•			*intonaco*: var-câlți 5 - 10 mm
5	Băbeni, com. Topliceni, jud. Buzău, bis. Înălțarea, - altar, naos, pronaos - pridvor 56,43	• •	• •			•		•			• •	• •				var, câlți, praf de cărămidă
6	Bălțița, PH 43,35 com. Mănești, bis. *Sf. Nicolae*	•	•			•		•			•	•			•	*intonaco*: var-câlți
7	Berislăvești, VL, 42 Schitul *Trei Ierarhi*	•	•	•	•						•	•	•		•	*intonaco*: var-paie, câlți pleavă, 15 mm *arriccio*: var-nisip
8	Brâncoveni, OT, 6, 43 bis. *Adormirea M.D.* a mânăstirii	•	•	•			•	•		•	•	•				*intonaco*: var-câlți 5 - 10 mm *arriccio*: var-nisip 10 - 20 mm
9	Brâncoveni, OT, 43 Paraclisul *Sf. Nicolae*	•	•		•			•			•	•	•			*intonaco* var, câlți *arriccio* var, paie
10	Breasta, DJ 61 bis. *Sf. Nicolae*	•	•		•					•	•	•				*intonaco*: var-câlți, *arriccio*: var- nisip
11	Breaza, PH, 43 bis. *Sf. Nicolae*	•	•		•	•			•		•	•				*intonaco*: var-câlți, 8 mm
12	București, 39, 43 bis. *Batiștei*	•	•		•	•					•	•				*intonaco*: var-câlți 10 mm
13	București, 66,43 bis. *Colțea*, exterior	•	•		•	•					•	•				*intonaco* var-câlți, *arriccio* var-nisip
14	București, 43,84 bis. *Elefterie Vechi*	•	•		•	•		•			•	•	•	•		*intonaco*: var-câlți 5 - 12 mm *arriccio*: var-nisip (76%) 8 - 20 mm
15	București, 55 bis. *Enei* (fragmente din demolare)	•	•			•		•			•	•				*intonaco*: var - câlți
16	București, 7 biserica *Flămânda*, icoana de hram și sub pictura în ulei (din sondaje)	•	•		•	•		•			•	•				*intonaco*: var-câlți
17	București, 43 bis. *Sf. Împărați*	•	•	•	•	•		•			•	•	•			*intonaco*: var-câlți 5 - 15 mm
18	București, 43, 55, 91 bis. *Icoanei*, cafas și în naos sub pictura în ulei	•	•		•	•		•			•	•				*intonaco*: var-câlți
19	București, 43,55,39 bis. *Kretulescu*	•	•	•		•					•	•				*intonaco*: var-câlți, 3 - 5 mm *arriccio*: var-nisip, paie 20 mm

Nr crt	Obiectivul	ocru	ocru roşu	cinabru	miniu de plumb	albastru smalţ	albastru artificial de cupru	verde de pământ	verde artificial de cupru	verde malachit	alb de var	negru cărbune de lemn	aur	foiţă de argint	ocru brun	Preparaţia pereţilor (compoziţia mortarelor pentru tencuielile de *intonaco* şi *arriccio*)
20	**Bucureşti**, 1 bis. *Kreţulescu*, reg. medalioane pe absida de sud şi scena „A doua Venire a lui Hristos"	•	•	•	•				•		•	•				*intonaco* var / câlţi
21	**Bucureşti**, 43 *Schitul Maicilor*	•	•		•	•		•			•	•	•			*intonaco*: var-câlţi 8 – 10 mm
22	**Bucureşti**, 43,63 bis. *Mântuleasa*	•	•						•		•	•				bar-câlţi direct pe zid
23	**Bucureşti**, 43,55 bis. *Olari*	•	•	•				•			•	•				*intonaco*: var-câlţi, 3 mm *arriccio*: var-nisip-câlţi 8 – 10 mm
24	**Bucureşti**, 43,88 *Biserica cu Sfinţi*, altar	•	•						•		•	•				*intonaco*: var-câlţi 5 – 6 mm
25	**Bucureşti**, 43 bis. *Stavropoleos*	•	•	•	•	•		•			•	•				*intonaco*: var-câlţi 8 – 10 mm
26	**Bucureşti**, M-rea. *Văcăreşti* – biserica 43	•	•	•	•	•		•	•		•	•	•		•	*intonaco*: var-câlţi, 5 mm *arriccio*: var-paie, 5 – 10 mm
	– paraclisul 43	•	•				•	•			•	•			•	*intonaco*:var-câlţi, var-pleavă *arriccio*: var-nisip
27	**Bujoreni, VL**, 43, 106 sat Gura Văii, bis. *Sf. Gheorghe*	•	•	•	•	•		•	•		•	•			•	*intonaco*: var-câlţi, 5 mm *arriccio*: var-nisip 6 – 10 mm
28	**Călimăneşti,VL**, biserica mănăstirii *Cozia* 43, 55 – altar	•	•	•	•	•		•		•	•	•	•			*intonaco*: var-câlţi *arriccio*: var-paie
	– naos	•	•	•		•		•		•	•	•	•			*intonaco*: var-câlţi
	– pridvor	•	•			•		•		•	•	•			•	*intonaco*: var-câlţi
29	**Călimăneşti, VL**, 43,39 schitul *Ostrov*	•	•		•	•		•	•		•	•				*intonaco*: var-câlţi, 2 – 5 mm *arriccio*. var-nisip, 18mm
30	**Căineni, VL**, 27 sat Grebleşti, bis. *Sf. Parascheva*	•	•	•					•		•	•				*intonaco*: var-câlţi
31	**Câmpulung** 3 **Muscel, AG**, bis. *Sf. Gheorghe-Olari*	•	•		•	•		•	•		•	•				*intonaco*: var-câlţi 7 – 10 mm *arriccio*: var-nisip, văruit
32	**Câmpulung** 37, 43 **Muscel, AG**, bis. *Sf.Împăraţi* (Şubeşti)	•	•			•		•			•	•	•			*intonaco* var – câlţi, 10-12 mm grosime; *arriccio*: var – nisip
33	**Cepari, AG** 43 bis. *Înălţarea Domnului*	•	•								•	•				*intonaco* din var, nisip fin, câlţi. (Probe prelevate înainte de decaparea uleiului de pe frescă.)
34	**Ciocănăi, AG** 43 com. Moşoaia, bis. *Sf. Nicolae*	•	•		•	•		•	•		•	•				*intonaco* var – câlţi ; *arriccio* var – nisip.

Nr crt	Obiectivul	ocru	ocru roșu	cinabru	miniu de plumb	albastru smalț	albastru artificial de cupru	verde de pământ	verde artificial de cupru	verde malachit	alb de var	negru cărbune de lemn	aur	foiță de argint	ocru brun	Preparația pereților (compoziția mortarelor pentru tencuielile de *intonaco* și *arriccio*)
35	Ciolpani, IF, 38 sat Țigănești, bis. Adormirea Maicii Domnului	•	•			•					•	•				*intonaco*: var–câlți
36	Ciolpani, IF, 43, 82 sat Țigănești, trapeza mânăstirii	•	•		•			•			•	•				*intonaco* : var-câlți *arriccio*: var–nisip
37	M-rea Comana, GR (săp. arh) 8, 9	•	•			•		•			•	•	•	•		*intonaco*: var 6 – 10 mm *arriccio*: var–nisip, 4 - 6 mm
38	Corbii Mari, DB 43 bis. Sf. Treime	•	•		•	•			•		•	•			•	*intonaco*: var–câlți 10–15 mm
39	Corbeni, AG 43,2 sat Bucșenești, bis. Adormirea Maicii Domnului	•	•		•			•			•	•				*intonaco*: var– nisip fin, puzderie (33%) (s-a folosit și schlagmetal)
40	Craiova, DJ, 38, 43 bis. *Sf. Nicolae-Amaradia*	•	•	•	•			•			•	•	•			*intonaco*: var–câlți 10 mm *arriccio*: var–nisip
41	Craiova, DJ, 43 bis. *Sf. Mina*	•	•	•	•	•				•	•	•	•			*intonaco*: var–puzderie, nisip, 10 mm
42	Craiova, DJ, 34, 84 bis. *Postelnicu Fir* (naos și parțial în pronaos și pridvor,	•	•	•	•	•						•	•			*intonaco*: var–păr animal (capră) 5 – 20 mm *arriccio*: var–nisip, 15 mm
43	Craiova, DJ, 43,38 bis. *Sf. Nicolae – Ungureni*	•	•	•	•	•			•		•	•				*intonaco*: var–câlți 15 mm *arriccio*: var–nisip
44	Craiova, DJ, 43 bis. *Sf. Ioan Sebastian*	•	•	•		•			•		•	•				*intonaco*: var–câlți
45	Mânăstirea 43 Crețești, sat Lemnea com. Breasta jud. Dolj, biserica *Sf. Ioan Botezătorul*, (fragmente de la muzeul Olteniei)	•	•			•			•		•	•			•	*intonaco*: var – câlți 7 – 10 mm
46	Florești – Stoenești, 91 jud. Giurgiu, bis. *Sf. Nicolae*, pronaos	•	•			•					•	•				*intonaco*: var
47	Frâncești, 83 jud. Vâlcea, parohia Genuneni, bis. *Sf. Trei Ierarhi*	•	•					•			•	•				*intonaco*: var– câlți
48	Frunzănești - Fundeni, 58,92 jud. Călărași, bis. *Sf. Andrei*	•	•	•					•		•	•				alt pigment: negru oxid; *intonaco*: var – câlți; *arriccio*: var– nisip
49	Galicea, sat Teiu, jud. Vâlcea, 43, 104 bis. *Adormirea M.D.*	•	•		•	•				•	•	•				*intonaco*: var–câlți 8 - 10 mm *arriccio*: var–nisip
50	Govora, jud. Vâlcea, bis. *Adormirea Maicii Domnului* a mânăstirii, 43,56	•	•	•	•	•		•			•	•	•			*intonaco*: var–câlți

Nr crt	Obiectivul	ocru	ocru roşu	cinabru	miniu de plumb	albastru smalţ	albastu artificial de cupru	verde de pământ	verde artificial de cupru	verde malachit	alb de var	negru cărbune de lemn	aur	foiţă de argint	ocru brun	Preparaţia pereţilor (compoziţia mortarelor pentru tencuielile de *intonaco* şi *arriccio*)
51	Mogoşoaia, 43 jud. Ilfov, palatul	•	•			•		•				•	•			*intonaco*: var-câlţi 10-25 mm
52	Neguleşti, sat Boldeşti, 43 jud. Vâlcea, bis. *Sf. Treime*	•	•		•	•			•		•	•	•	•		*intonaco*: var-paie 10 – 15 mm
53	Păuşeşti – Măglaşi, jud.Vâlcea, 74 bis. *Buna Vestire* (Vlădeşti)	•	•	•	•	•		•	•		•	•				*intonaco*: var-câlţi *arriccio*: var-nisip (s-a folosit şi foiţă de schlagmetal)
54	Pătrunsa, 55 jud. Vâlcea, biserica schitului	•	•		•	•		•			•	•			•	*intonaco*: var-câlţi
55	Pietroşiţa, 43,84 jud. Dîmboviţa, bis. *Adormirea Maicii Domnului*	•	•		•	•			•		•	•			•	*intonaco*: var-câlţi, 10 mm
56	Piscani, 84 jud. Argeş, bis. *Sf. Nicolae*	•	•				•		•		•	•				*intonaco* din var cu păr animal; *arriccio* din var – nisip
57	Piteşti, 56 jud. Argeş, bis. *Sf. Treime*	•	•								•	•				*intonaco*: var – câlţi; *arriccio*: var – nisip
58	Rucăr, jud. Argeş, 7 bis. *Sf. Dumitru şi Sf. Gheorghe*	•	•			•				•	•	•	•			*intonaco*: var-câlţi
59	Siliştea Snagovului, jud. Ilfov, 43,56 schitul *Turbatele*	•	•		•						•	•				*intonaco*: var-câlţi 3 – 4 mm *arriccio*: var-nisip (42%) 10 – 12 mm
60	Sinaia, jud. Prahova, m-rea, biserica veche pridvor 20,43	•	•			•			•		•	•				*intonaco*: var-câlţi
61	Stăneşti, 27 jud. Argeş, bis. *Sf. Treime*	•	•					•	•		•	•				*intonaco*: var – câlţi; *arriccio*: var – nisip
62	Stâlpu, 91 jud. Buzău, bis. *Sf. Dumitru*	•	•								•	•			•	*intonaco*: var – câlţi; *arriccio*: var – nisip
63	Surpatele, 43, 6 com. Frănceşti, jud. Vâlcea, bis. schitului	•	•	•			•				•	•	•			*intonaco*: var-câlţi în strat subţire *arriccio*: var-paie
64	M-rea Tismana, jud. Gorj 43 naos 1732	•	•	•		•	•	•			•	•				*intonaco*: var-câlţi, nisip
65	Târgovişte, 43, 7 jud. Dâmboviţa, bis. *Geartoglu*, proscomidie, urme naos nord	•	•	•				•			•	•				*intonaco*: var-câlţi, puzderie (pictură stratul 1)
66	Târgovişte, 84 jud. Dâmboviţa, bis. *Sf. Gheorghe*	•	•								•	•				*intonaco*: var – câlţi; *arriccio*: var – nisip
67	Râmnicu Vâlcea, jud. Vâlcea, 43, 104 bis. *Buna Vestire*	•	•		•	•		•	•		•	•				*intonaco*: var-câlţi 8 – 10

Nr crt	Obiectivul	ocru	ocru roșu	cinabru	miniu de plumb	albastru smalț	albastru artificial de cupru	verde de pământ	verde artificial de cupru	verde malachit	alb de var	negru cărbune de lemn	aur	foiță de argint	ocru brun	Preparația pereților (compoziția mortarelor pentru tencuielile de *intonaco* și *arriccio*)
68	Vernești, 43,35 jud. Buzău, bis. *Buna Vestire*	•	•					•			•	•				*intonaco*: var-câlți 6 - 8 mm
69	Zătreni, 84 jud. Vâlcea, bis. *Sf. Nicolae*	•	•		•			•			•	•				*intonaco*: var-câlți *arriccio*: var-nisip
*) *Fragmentele de pictură murală analizate, ale bisericii fostei mânăstiri Crețești, provin de la Muzeul Olteniei din Craiova*																
	Transilvania															
70	Beclean, 58 jud. Brașov, bis. Adormirea Maicii Domnului	•	•	•	•				•		•	•				*intonaco*: var-câlți 2 mm *arriccio*: var-nisip
71	Bucerdea Vinoasa, jud. Alba (ruine), 43	•	•								•	•				*intonaco*: var-câlți 4 - 8 mm *arriccio*: var-nisip
72	Cața 83 jud. Brașov, bis. *Sf. Treime*, altar		•						•		•	•				*intonaco*: var-câlți *arriccio*: var-nisip
73	Cicău, jud. Alba, bis. *Sf.Arhangheli* 68	•			•				•			•				*intonaco*: var-câlți 2 mm *arriccio*: var-nisip 10 mm
74	Cristian, 10 jud. Sibiu. bis. *Buna Vestire* – naos	•	•		•							•				*intonaco*: var-câlți *arriccio*: var-nisip
75	Făgărași 58 jud. Brașov bis. *Sf. Treime*	•	•						•		•	•			•	*intonaco*: var-câlți 2 mm *arriccio*: var-nisip (66%)
76	Fofeldea, 84 jud. Sibiu bis. *Sf. Vasile*	•	•	•	•	•		•			•	•	•			*intonaco*:var-câlți, nisip fin, 1 - 3 mm *arriccio*: var-nisip, *văruit*
77	Hălmagiu, 83 jud. Arad, bis. *Nașterea Domnului*	•	•			•					•	•				glet de var – câlți pe var-nisip
78	Gioagiu de Sus, jud. Alba, 62 bis. mânăstirii	•	•		•	•					•	•				*intonaco*: var-câlți *arriccio*: var-nisip
79	Lipova, 29,30 jud. Arad, bis. *Adormirea M. D.* – stratul II – exterior	 • •	 • •	 •	 •	 •		 • •								intonaco var, pleavă, paie
80	Rășinari, 43 jud. Sibiu, bis. *Cuvioasa Paraschiva*	•	•		•	•				•	•	•	•	•		*intonaco*: var-câlți 1 - 5 mm *arriccio*: var-nisip 20 mm
81	Râșnov, 58, 92 jud. Brașov, bis. *Sf. Nicolae* – interior – fațada de vest	 	 • •		 •				 •		 • •	 • •				 mortar var—nisip 1:1 –1:2 mortar var—nisip 1:3
82	Săraca, 43, 62 com. Gătaia jud. Timiș, bis. mânăstirii	•	•	•		•		•			•	•				*intonaco*: var-câlți, puzderie, 5 - 10 mm *arriccio*: var- nisip, *văruit*

Nr crt	Obiectivul	ocru	ocru roșu	cinabru	miniu de plumb	albastru smalț	albastu artificial de cupru	verde de pământ	verde artificial de cupru	verde malachit	alb de var	negru cărbune de lemn	aur	foiță de argint	ocru brun	Preparația pereților (compoziția mortarelor pentru tencuielile de *intonaco* și *arriccio*)
83	Sibiel, 10 jud.Sibiu, bis. *Sf. Treime*	•	•	•							•	•				*intonaco*: var-călți *arriccio*: var-nisip
84	Tălmăcel, 43, 60 jud. Sibiu, bis. *Cuvioasa Parascheva*	•	•		•	•				•	•	•				*intonaco*: var-călți 2 - 10 mm *arriccio*: var-nisip, 20 mm alt pigment: schlagmetal
85	Veneția de Sus, com Părău, jud Brașov, bis. *Cuvioasa Parascheva*, 58,92	•	•						•		•	•				glet de var pe tencuială var-nisip
86	Voila, sat Sâmbăta de Jos, jud. Brașov, bis. *Adormirea M. D* 58, 92	•	•						•		•	•				*intonaco*: var- călți 2 - 3 mm *arriccio*: var-nisip
87	Zlatna, jud. Alba, bis. *Adormirea M.D.* (parțial) 43, 84	•	•	•		•			•		•	•				*intonaco*: var-nisip, paie
	Moldova															
88	Bordești, 43 jud. Vrancea, biserica, portret Pârvu Mutu (fragment)	•	•					•			•	•				*intonaco* : var-călți, 10 mm *arriccio*: var-paie
89	Mera, jud. Vrancea, 73,74 bis. Mânăstirii, pridvor, scena „Buna Vestire”	•	•			•		•			•	•			•	*intonaco*: var-călți 5 - 7 mm *arriccio*: var-nisip 2 - 6 mm
90	M-rea Putna, jud. 28 Suceava,. bis *Adormirea M.D.* pridvor	•	•				•		•		•	•			•	*intonaco*: var, călți, nisip fin, 3-4 mm *arriccio*: var / nisip
91	Răchitoasa, 6 jud. Bacău, bis. *Adormirea Maicii Domnului*	•	•		•		•				•	•			•	ntonaco: var-călți
	Basarabia															
92	Căușani Noi, 43 bis. *Adormirea Maicii Domnului*	•	•			•		•			•	•				*intonaco* : var-gips (50%) 5 - 10 mm

Tabelul 6

Pigmenţii şi preparaţia pereţilor pentru pictura murală în secolul XIX (frescă)

Nr crt	Obiectivul	Prelevare	ocru	ocru roşu	cinabru	miniu de plumb	albastru smalț	albastru artificial de cupru	verde de pământ	verde artificial de cupru	alb de var	negru cărbune de lemn	aur	ocru brun	Preparaţia pereţilor (compoziţia mortarelor pentru tencuielile de *intonaco* şi *arriccio*)
1	Muntele Atos - Grecia Schitul *Podromu*	20	•	•	•						•				Var - nisip- câlţ. S-au folosit şi pigmenţii albastru ultramarin şi albastru organic
2	Breaza, jud. Prahova, bis. *Sf. Gheorghe*	91	•	•						•	•	•			*intonaco*: var - câlţi , *arriccio* var- - nisip
3	Bucureşti, bis. *Sf. Ilie* -Pipera	27	•	•					•		•	•			*intonaco* din var şi câlţi aplicat direct pe zid.
4	Bucureşti, *M-rea. Cernica*	20 43	•	•				•	•	•	•	•	•		*intonaco*: var-câlţi, 5 - 8 mm *arriccio*: var-nisip (alt pigment - roşu oxid)
5	Călimăneşti, jud. Vâlcea, mânăstirea *Cozia*, paraclisul de sud	43 39	•	•	•		•	•	•	•	•	•	•		*intonaco*: var-câlţi, 3 - 4 mm *arriccio*: var-nisip
6	Căzăneşti, jud. Vâlcea, bis. *Sf. Gheorghe şi Sf. Dumitru*	43	•	•	•	•	•		•		•	•		•	*intonaco*: var - câlţi 3 - 10 mm
7	Câineni, jud. Gorj sat Curtişoara, bis. *Schimbarea la Faţă* - interior - exterior	83	• •	• •		• 	• 		• 		• •	 •			interior: *intonaco*: var - câlţi , *arriccio* var- - nisip exterior: *intonaco* din var cu nisip fin *arriccio* var - nisip; la exterior apare şi pigment albastru ultramarin
8	Cheia, jud. Prahova, bis. mânăstirii	43 20	•	•	•		•	•	•	•	•	•			*intonaco*: var-nisip, câlţi 4 - 10 mm *arriccio*: var-nisip 12 mm
9	Ciuta, com. Măgura, jud. Buzău, biserica	105	•	•		•	•					•	•		*intonaco*: var-câlţi
10	Corbeanca, jud. Ilfov, bis. *Buna Vestire*	56	•	•		•	•		•	•	•	•			*intonaco*: var-câlţi 10 mm *arriccio*: var-nisip
11	Coseşti, sat Petreşti, jud. Argeş bis. *Sf. Nicolae şi Cuvioasa Parascheva*	13	•	•	•		•	•	•		•	•		•	*intonaco*: var-câlţi, 5 mm *arriccio*: var-nisip
12	Coşovenii de Sus, jud. Dolj, bis. *Adormirea M. D.*	43 48	•	•	•		•		•			•	•		*intonaco*: var-câlţi, 2 mm *arriccio*: var-nisip (79%)
13	Craiova, jud. Dolj bis. *Postelnicu-Fir* (altar, parţial pronaos şi pridvor)	43 84	•	•	•	•	•			•	•	•			*intonaco*: var- câlţi 5 - 10 mm *arriccio*: var-nisip , 15 mm
14	com. Cristian, jud. Braşov, bis. *Adormirea M.D.*	43	•	•		•	•				•	•		•	*intonaco*: var-nisip, câlţi *văruită* 18 - 20 mm, culori cu var - *fresco-secco*

Nr crt	Obiectivul	Prelevare	ocru	ocru roşu	cinabru	miniu de plumb	albastru smalţ	albastru artificial de cupru	verde de pământ	verde artificial de cupru	alb de var	negru cărbune de lemn	aur	ocru brun	Preparaţia pereţilor (compoziţia mortarelor pentru tencuielile de *intonaco* şi *arriccio*)
15	Crasna, com. Isvoarele, jud. Prahova, biserica schitului	43	•	•	•			•	•		•	•	•		*intonaco*: var-câlţi 10 mm *arriccio*: var-nisip, 10 - 15 mm
16	Curtea de Argeş, jud. Argeş, bis. *Domnească*, turla naosului, 1827	43 55	•	•	•	•	•		•		•	•			*intonaco*: var-câlţi 8 - 15 mm
17	Deleni, jud.Olt, com. Comăniţa, bis. *Sf. Treime*	83	•	•					•		•	•			*intonaco*: var-câlţi *arriccio*: var-nisip
18	Galicea, satul Cremenari, jud. Vâlcea parohia Bratia Mijlocu, biserica	104	•	•	•	•	•		•	•	•	•			*intonaco*: var-câlţi, puţin nisip fin, 15 mm
19	Găiseni, jud. Giurgiu Bis. *Sf. Nicolae*	3	•	•		•	•			•	•	•			*intonaco*:var-câlţi, 3 - 5 mm *arriccio*: var-nisip, 20 mm
20	Gâmboc, jud. Argeş, bis. *Adormirea M.D*	27	•	•							•	•			*intonaco*: var-câlţi
21	Glogova, jud. Gorj, bis. *Sf. Nicolae*	83	•	•							•	•			
22	Ioneşti, jud. Gorj, bis. *Sf. Voievozi*	18	•	•					•		•	•		•	*intonaco*: var-câlţi *arriccio*: var- nisip
23	Lainici, com. Bumbeşti-Jiu, jud. Gorj, bis. mânăstirii	43 59	•	•	•		•			•	•	•	•		*intonaco*: var-câlţi 2 - 5 mm *arriccio* :var-nisip
24	Leleasca, jud. Olt, bis. *Adormirea M.D.*	88	•	•			•		•	•	•	•		•	*intonaco*: var-câlţi, 8 - 10 mm
25	Nucet jud. Dâmboviţa bis. *Sf. Gheorghe*	88	•	•	•		•			•	•	•			*intonaco*: var, câlţi, puzderie, 6 - 12 mm *arriccio*: var-nisip
26	Ocnele Mari, jud. Vâlcea, bis.. *Adormirea M. D.*	69	•	•							•	•			glet de var aplicat pe tencuială var-nisip.
27	Optaşi-Măgura jud.Olt, parohia Corbu II, bis. *Adormirea M.D.*	43	•	•			•		•	•	•	•			*intonaco*: var-câlţi, 10 mm
28	Ostroveni, jud. Dolj, bis. *Adormirea M.D.*	43	•	•						•	•	•			*intonaco*: var-câlţi, 3 - 10 mm
29	Păuşeşti-Măglaşi, jud. Vâlcea, sat Coasta, bis. *Sf. Nicolae* - exterior - interior	83 91	• •	• •	•	•			•		• •	• •			*intonaco*: var-câlţi, *arriccio*: var-nisip
30	Poarta Bran, jud. Braşov, biserica (altar, pridvor, abside naos)	43	•	•			•			•	•	•			*intonaco*: var-câlţi, 1 - 2 mm *arriccio*: var-nisip
31	Puchenii-Moşneni jud. Prahova, bis. *Sf. Nicolae*	58 92	•	•											*intonaco*: var-cîlţi, 10 - 15 mm
32	Racoviţa, jud. Vâlcea, bis. *Sf. Nicolae*	91	•	•						•	•	•			*intonaco*: var-câlţi
33	Râşnov, jud. Braşov, bis. *Sf. Niolae* -interior -faţada de vest	58 92		• •	•					•	• •	• •		•	glet var- câlţi pe var-nisip var-nisip

Nr crt	Obiectivul	Prelevare	ocru	ocru roșu	cinabru	miniu de plumb	albastru smalț	albastru artificial de cupru	verde de pământ	verde artificial de cupru	alb de var	negru cărbune de lemn	aur	ocru brun	Preparația pereților (compoziția mortarelor pentru tencuielile de *intonaco* și *arriccio*)
34	Românești, jud. Gorj, bis *Sf. Împărați*	83	•			•			•	•	•	•	•		*intonaco*: var-călți, *arriccio*: var-nisip
35	Runcu, jud.Dâmbovița, bis. *Sf. Treime*	83	•	•						•	•	•			*intonaco*: var-călți, *arriccio*: var-nisip
36	Scornicești, jud. Olt, bis. *Cuvioasa Paraschiva*	43 69	•	•		•	•		•		•	•			*intonaco*: var-călți
37	Slănic-Prahova bis.*Trei Ierarhi*	43 84	•	•		•	•			•	•	•	•		*intonaco*: var-călți, 6 - 10 mm
38	Strâmba, jud. Gorj, bis. *Sf. Treime*	6	•	•						•	•	•			*intonaco*: var-călți
39	Târgoviște, jud. Dâmbovița, bis. *Sf. Nicolae Geartoglu* (parțial)	43 7	•	•		•				•	•	•		•	*intonaco*: var-călți, 2 - 3 mm *arriccio*: var-păr capră, paie *văruit și ciocănit* 10 mm alt pigment: ultramarin
40	Târgoviște, jud. Dâmbovița, bis. *Sf. Nicolae* – Simuleasa	43		•						•	•	•			*intonaco*: var- călți, 3 mm *arriccio* : var-nisip, 12 mm
41	Târgu Jiu, jud. Gorj, bis. *Sf. Nicolae și Sf. Andrei*	56	•	•	•				•		•	•			*intonaco*: var-călți, *arriccio*: var-nisip; S-a folosit și pigment verde smarald
42	Uda, sat Cotu, jud. Argeș, bis. *Adormirea Maicii Domnului*	43 84	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•			*intonaco*: var-nisip, călți, 15 mm grosime
43	Urlați, jud. Prahova, bis *Sf. Nicolae*	52	•	•		•					•	•			*intonaco*: var-călți, *arriccio*: var-nisip

Tabelul 7

Pigmenții și preparația pereților pentru pictura murală în secolul XX (frescă)

Nr. crt.	Obiectivul	Prelevare	Pigmenții ce compun culorile							Preparația
			alb	galben	roșu	albastru	verde	brun, negru	strat metalic	pereților
1	**București,** *Ateneul Român*	43, 68	- de var	ocru	ocru roșu, roșu oxid, roșu organic	- cobalt	oxid de crom, smarald,	negru cărbune de lemn		var, nisip, călți
2	**București, bis.** *Sf. Dumitru* - Colentina	68	- de var	ocru	ocru roșu			negru cărbune de lemn	foiță de aur	*intonaco*: var - nisip
3	**București, bis.** *Sf. Nicolae - Mihai Vodă*	43, 84, 61	- de var	ocru	ocru roșu, vermion	ultramarin - organic, - cobalt	oxid de crom, smarald	negru cărbune de lemn	foiță de aur	*intonaco*: var - nisip cu urme de călți
4	Ciorogârla, jud. Ilfov, bis *Sf. Treime*	91	- de zinc	ocru	ocru roșu, miniu de plumb	ultramarin	verde de pământ, oxid de crom	negru oxid de fier		*intonaco*: var - călți *arriccio*: var -nisip
5	Galați, bis. *Sf. Nicolae*	90	- de var	ocru	ocru roșu	cobalt	oxid de crom	negru cărbune		var cu călți
6	Pitești, bis. *Sf. Gheorghe*, pronaos	27	- de var	ocru	ocru roșu		oxid de crom	negru oxid de fier		var cu călți
7	Tg. Jiu, jud. Gorj, bis. *Sf. Petru și Pavel*	83	- de var	ocru	ocru roșu		- smarald		foiță de aur	*intonaco*: var - călți *arriccio*: var - nisip

Pigmenţii şi preparaţia pereţilor pentru pictura murală "a secco" în secolul XIX

Nr crt	Obiectivul	Prelevare	Tehnica	Pigmenţii ce compun culorile							Preparaţia pereţilor
				alb	galben	roşu	albastru	verde	brun, negru	strat metalic	
1	Alexandria, j. Teleorman Catedrala *Sf. Alexandru*	31	ulei	alb de zinc	ocru	roşu oxid garanţă	Prusia	oxid de crom, verde de crom	cărbune, oxid de fier	schlag-metal	glet de gips
2	Borzeşti,jud. Bacău, bis. *Adormirea M.Domnului* Catapeteasmă de zid (partea superioară)	80	tempera		ocru	ocru roşu, miniu de plumb	Prusia		cărbune		glet de var cu câlţi aplicat pe tencuială var-nisip
3	Braşov, biserica *Sf. Treime* – Tocccile	84	-tempera (motiv deco-rativ) -ulei, pictură figurativă	alb de zinc ceruză	ocru ocru	ocru roşu, miniu de plumb, roşu oxid ocru roşu, vermion	ultramar in Prusia	oxid de crom oxid de crom		schlag-metal	glet de gips grund de cretă
4	Braşov, Biserica *Sf. Treime* – Bariţiu	43, 102	ulei	alb de zinc, ceruză	galben de crom ocru	pigment organic (alizarină	ultramar in Prusia	verde de crom	pigment brun organic	aur	preparaţie (glet) din var, gips şi clei, aplicată pe o văruială iniţială din var, albastru smalţ şi clei; în cafas s-a pictat pe un grund din cretă, ceruză şi clei.
5	Brebu, jud. Prahova, biserica mânăstirii	11, 101	ulei, tempera	ceruză	ocru	ocru roşu vermion	Prusia, albastru artificial de cupru, ultramarin	verde artificial de cupru	umbră		repictare pe resturile din fresca iniţială de secol XVII
6	Bucureşti, bis. *Adormirea M.Domnului* (Alexe)	83	ulei	alb de zinc, ceruză	ocru, galben de crom	miniu de plumb, pigment organic	Prusia	pigment organic			tencuială din mortar de var – nisip- câlţi aplicată pe o tencuială din mortar de var – nisip
7	Bucureşti, bis. mănăstirii *Antim*, naos şi pronaos	91	ulei	alb de zinc	ocru	miniu de plumb		verde de crom	ocru brun, cărbune		glet de gips pe tencuială var – nisip
8	Bucureşti, bis. *Cuibul cu barză*	30, 45	ulei	alb de zinc	ocru	ocru roşu	Prusia	verde de crom		foiţă de aur	tencuială din var – nisip
9	Bucureşti, *Palatul CEC*	13	ulei	alb de zinc, ceruză	ocru	ocru roşu, pigment organic		verde de crom			pânză maruflată lipită cu clei, grund din alb de zinc
10	Bucureşti, bis. *Flămânda*	43	ulei	alb de zinc, ceruză	ocru	ocru roşu, vermion, garanţă	Prusia, ultramarin	verde de crom	ocru brun, negru de fum		culori de ulei aplicate direct pe frescă (repictare)
11	Bucureşti, bis. *Sf. Iosif* altar, vest, panou	29, 43	ulei	alb de zinc, ceruză	ocru	ocru roşu		verde de crom			

Nr crt	Obiectivul	Prelevare	Tehnica	Pigmenții ce compun culorile							Preparația pereților
				alb	galben	roșu	albastru	verde	brun, negru	strat metalic	
12	București, *Casa Matilda*	39	ulei	alb de zinc	ocru	pigment organic	pigment organic				glet de gips
13	București, bis. *Sf. Ilie* Rahova	91	ulei	alb de zinc	ocru	ocru roșu, vermion miniu de plumb	Prusia	verde de crom	negru oxid de fier		glet de gips
14	București. Pantelimon, bis. *Sf. Ioan Botezătorul*	93	tempera slabă	alb de var	ocru	ocru roșu	ultramarin	pigment organic	negru oxid de fier	schlag-metal	var – nisip – câlți
15	București, bis. *Domnița Bălașa*	81	ulei	alb de zinc ceruză	ocru	ocru roșu vermion	Prusia	oxid de crom		aur	glet de gips grund din cretă, ceruză și alb de zinc
16	București, Biserica *Sf. Dumitru* – Poștă	43	ulei	alb de zinc	ocru	ocru roșu, vermion miniu de plumb	ultramarin pigment organic	pigment organic	umbră		grund din umbră aplicat pe tencuiala de var-nisip; alt pigment folosit: negru cărbune.
17	București, biserica *Icoanei* (parțial)	43, 91	ulei	alb de zinc	ocru	ocru roșu miniu de plumb	Prusia	verde de crom		schlag-metal	repictare pe fresca inițială sau pe gleturi din var-nisip sau var-gips
18	București, bis. *Sf. Nicolae Șelari*	27	ulei	ceruză	ocru	ocru roșu	Prusia		umbră arsă		pe tencuiala din var-nisip s-a aplicat un grund din caolin
19	București, *Palatul Ghica Tei*	43	tempera, ulei	ceruză	ocru	ocru roșu vermion, miniu	Prusia	amestec: albastru Prusia și galben ne-identificat			glet de gips
20	București, bis. *Sf. Spiridon*	43, 81	ulei	ceruză, alb de zinc	ocru	ocru roșu, vermion	ultra-marin pigment organic	verde de crom	umbră arsă	aur	pe tencuiala din var – nisip s-a aplicat un glet de var-ipsos, apoi un grund din alb de barită și alb de zinc
21	Buftea, jud. Ilfov, *Capela Știrbey*	29	ulei		ocru		Prusia	verde de crom	ocru brun		var – nisip
22	Cepari, jud. Argeș bis. *Înălțarea Domnului*	43	ulei	alb de zinc	ocru	ocru roșu, roșu oxid	Prusia	vede de crom	negru oxid de fier		pictură în ulei pe fresca de sec. 18
23	Ciolpani, sat Țigănești, jud. Ilfov, bis. *Adormirea M. Domnului*	38	ulei	alb de zinc	galben de crom	ocru roșu	Prusia		umbră arsă		repictare pe fresca originală
24	Ciolpani, sat Țigănești, jud. Ilfov, trapeza	82, 43	ulei	alb de zinc	galben de crom		Prusia	verde de crom			repictare pe fresca originală
25	Câmpina, jud. Prahova, *Muzeul Hașdeu*	13, 18	tempera cu repictări în ulei	alb de zinc	ocru	ocru roșu, miniu, pigment organic	Prusia	pigment organic			mortar var: nisip

Nr crt	Obiectivul	Prelevare	Tehnica	Pigmenții ce compun culorile							Preparația pereților
				alb	galben	roșu	albastru	verde	brun, negru	strat metalic	
26	Clejani, jud. Ilfov, bis. *Sf. Voievozi* naos și altar	27	ulei	ceruză	ocru	ocru roșu	ultra-marin		cărbune de lemn		glet din ceruză aplicat direct pe tencuială
27	Craiova, jud. Dolj, bis. *Toți Sfinții* (catolică)	43	ulei	ceruză	ocru	ocru roșu,	Prusia		umbră arsă	Schlag-metal	grund din alb de zinc pe tencuiala din var-nisip; pe tavan glet de ipsos
28	Craiova, jud. Dolj, biserica *Sf. Mina*	43	ulei și tempera	alb de zinc	ocru	ocru roșu	ultra-marin	verde de crom, verde artificial de cupru	umbră		repictare pe fresca inițială
29	Curtea de Argeș, bis Episcopală, ext., turla 3	43	tempera grasă	ceruză			Prusia	oxid de crom hidratat			grund de ceruză aplicat pe zidul de piatră
30	Domsana, jud. Caraș-Severin, bis.*Sf. Haralambie din Aton* – pictură figurativă – pictură decorativă	43, 102	ulei tempera slabă	ceruză barită ceruză	ocru ocru	ocru roșu cinabru cinabru, miniu de plumb	Prusia Prusia	 verde de crom		aur	un prim grund din cretă urmat de un altul din barită și ceruză sau alb de zinc aplicat peste tot
31	Ghergani, jud Dâmbovița *Capela Ghica*	23	ulei, tempera	ceruză		miniu de plumb	pigment organic	verdigris, verde de crom			var – nisip –gips
32	Iași, bis. *Sf. Nicolae – Domnesc*	43 84	ulei	ceruză	ocru	ocru roșu vermion	pigment organic	pigment organic	umbră		glet de gips
33	Lipănești jud. Prahova, bis. mănăstirii *Zamfira*	43 20	tempera ulei	alb de zinc ceruză, alb de zinc	ocru ocru	ocru roșu, vermion ocru roșu, garanță	ultramarin verde artificial de cupru Prusia	verde artificial de cupru verde de crom pigment organic		 aur, argint	pe o tencuială din mortar de var –nisip, se află o tencuială din mortar de var, nisip și câlți, cu un glet de var-ipsos
34	Com. Milcov, j. Vrancea, bis. *Sf. Ecaterina*	43, 56	ulei	ceruză	ocru	ocru roșu, vermion	Prusia		umbră		glet de ipsos pe o tencuială din mortar de var, nisip și păr de capră
35	Pitești, bis. Sf. Gheorghe	27	ulei		galben de crom		ultramarin, Prusia			bronz	glet de gips
36	Râșca, jud. Suceava, bis. mănăstirii, exterior	88 89	repictare pațială în ulei pe frescă	ceruză	ocru	ocru roșu	Prusia	verdigris			reparații numeroase cu mortare de var – nisip
37	Sadova, jud. Dolj, biserica *Sf. Nicolae*	7	tempera		galben de crom	ocru roșu	ultra-marin	verde de crom, verde artificial de cupru	umbră	bronz	glet de gips alt pigment: negru cărbune
38	Secu, jud. Neamț, biserica mănăstirii	43 35	ulei	ceruză	ocru	ocru roșu vermion	Prusia	de crom			glet de gips

Nr crt	Obiectivul	Prelevare	Tehnica	Pigmenții ce compun culorile							Preparația pereților
				alb	galben	roșu	albastru	verde	brun, negru	strat metalic	
39	Sibiu, casă pe strada Ocnei 22, datată secol 15	27	tempera		ocru	roșu oxid	indigo		cărbune		var, gips, ocru, fibre animale, clei animal
40	Sinaia, jud. Prahova, *Castelul Peleș*, exterior, turn	43	tempera	ceruză, litopon	ocru	ocru roșu	lapis lazuli	oxid de crom, viridian			mortar din var și praf de marmură
41	Sinaia, jud. Prahova, bis. Adormirea M.Domnului (bis. veche a mânăstirii)	43 20	ulei	ceruză		ocru roșu garanță miniu de plumb	Prusia	verde artificial de cupru	pigment organic		repictare pe frescă, alt pigment: negru oxid
42	Suceava, com. Todireni, bis.*Înălțarea Domnului*, parohia Burdujeni	84 43	tempera	ceruză	ocru galben, – de crom	roșu oxid, vermion	ultramarin	verde artificial de cupru	umbră		glet de var-ipsos și puțin nisip fin aplicat pe o tencuială din var, *văruită*
43	Șescăița, jud. Brașov, bis *Cuvioasa Parascheva*	58 92	tempera			ocru roșu		verdigris	cărbune		glet de var cu urme de câlți aplicat pe o tencuială din var – nisip
44	Târgoviște, jud. Dâmbovița, bis. *Sf. Nicolae – Simuleasa*	43	tempera	alb de zinc	ocru	ocru roșu	ultramarin	verde de crom			repictare pe frescă
45	Târgoviște, jud. Dâmbovița, bis. *Crețulescu*	43	ulei	ceruză, alb de zinc	galben de crom	vermion, miniu de plumb	pigment organic	pigment organic	ocru brun		culoarea aplicată pe tencuială din var și nisip fin
46	Târgoviște, jud. Dâmbovița, bis. *Sf. Nicolae* Andronești	91	ulei		ocru	ocru roșu, miniu de plumb	Prusia				var – câlți pe o tencuială din var – nisip
47	Târgoviște, jud. Dâmbovița, localul fostei prefecturi	43 84	ulei	alb de zinc, alb de bariu	ocru, galben de crom	ocru roșu	Prusia	verde de crom		bronz	glet de ghips pe tencuială din var – nisip

Tabelul 9

Pigmenții și preparația pereților pentru pictura murală " a secco" în secolul XX

Nr. crt.	Obiectivul	Prelevare	Tehnica	Pigmenții ce compun culorile							Preparația pereților
				alb	galben	roșu	albastru	verde	brun, negru	strat metalic	
1	Brăila, bis. *Buna Vestire* (greacă)	90	ulei	alb de zinc	ocru	ocru roșu	Prusia	oxid de crom, verde de crom	ocru brun, negru de fum	foiță de aur	tencuială var / nisip acoperită cu un glet din alb de zinc, negru și ocru în ulei
2	București, Academia de Studii Economice, aula	57	ulei	alb de zinc, ceruză	ocru	ocru roșu, pigment organic		pigment organic	ocru brun		glet de gips
3	București, bis. Amzei, interior fațada de vest	43, 80	ulei ulei	alb de zinc	ocru galben oxid	ocru roșu pigment organic ocru roșu	Prusia, pigment organic pigment organic		ocru brun	foiță de aur foiță de aur	glet de gips aplicat pe o tencuială din var, nisip și gips

4	Borzeşti, jud. Bacău, bis. *Adormirea M.Domnlului* catapeteasmă de zid (partea superioară)	80	tempera		ocru	ocru roşu, miniu de plumb	Prusia		cărbune		glet de var cu câlţi aplicat pe o tencuială var-nisip
5	Braşov, biserica *Sf. Treime* – Tocile	84	-tempera (motiv decorativ) -ulei, pictură figurativă	alb de zinc ceruză	ocru ocru	ocru roşu, miniu de plumb, roşu oxid ocru roşu, vermion	ultra-marin Prusia	oxid de crom oxid de crom		schlag-metal	glet de gips grund de cretă
6	Bucureşti, *Capela Bellu*	37	ulei	alb de zinc	ocru	ocru roşu, roşu oxid	pigment organic		malachit	bronz	glet de gips
7	Bucureşti, bis. *Sf. Mina*	94 64	ulei	alb de zinc	ocru	ocru roşu, miniu de plumb	pigment organic		oxid de fier	bronz	var – nisip
8	Bucureşti, *Casa Mincu*	32, 49	ulei	alb de zinc	ocru		Prusia, ultra-marin	verdigris din Prusia şi ocru		bronz	glet de gips
9	Bucureşti, *Casa Vernescu*, pictură decorativă	11 47	ulei	alb de zinc	ocru		pigment organic		brun organic		glet de gips
10	Craiova, bis. *Sf. Gheorghe Nou*	43	tempera grasă	alb de zinc, ceruză		ocru roşu, vermion	ceru-leum	oxid de crom hidratat	cărbune de lemn	foiţă de aur	glet de ghips pe tencuială var- nisip, strat de protecţie din parafină
11	Craiova , *Casa Univer-sitarilor*	23 43	ulei	alb de zinc	ocru	ocru roşu, pigment organic	pigment organic	pigment organic		bronz, foiţă de aluminiu	glet de gips
12	Iaşi, *Casa Pogor*	87	ulei	alb de zinc	ocru			oxid de crom			glet de ghips pe tencuială var – nisip
13	Miclăuşeni, jud. Iaşi, *Palatul Sturza*	95	ulei		pigment organic	ocru roşu brun, roşu de crom	Prusia, pigment organic	pigment organic		schlag-metal	tencuială var – nisip
14	Nuci, sat Netezeşti, jud. Ilfov, bis. *Sf. Nicolae şi Sf. Alexandru*	88 89	ulei	alb de zinc	ocru	ocru roşu	pigment organic				glet de gips
15	Piteşti, bis. *Precista*	67	ulei	alb de zinc	ocru	miniu de plumb	Prusia	verde de crom	ocru brun		tencuială var – nisip
16	Suceava, Gara Burdujeni	27	ulei, tempera	alb de zinc	ocru	ocru roşu, pigment organic	pigment organic		oxid de fier		glet de gips
17	Timişoara, *Opera*, plafonul sălii	62	ulei	alb de zinc,	ocru	roşu oxid	ultramarin, pigment organic	pigment organic			glet de gips pe tencuială din mortar de var
18	Turnu Măgurele jud. Teleorman, bis. *Cuvioasa Parascheva*, – naos	91	ulei	alb de zinc	ocru	ocru roşu – brun	Prusia		cărbune		glet de var pe tencuială var –nisip
19	Ţânţăreni, jud. Gorj, biserica	29	ulei	alb de zinc	ocru	ocru roşu, roşu oxid	Prusia,		cărbune		tencuială var – nisip
20	Vălenii de Munte, jud. Prahova, bis. *Sf. Spiridon*	91	ulei	alb de zinc	ocru, galben de crom	ocru roşu, roşu oxid	Prusia				tencuială var – nisip

Tabelul 10

Pigmenţii şi preparaţia pentru pictura în tempera a unor biserici de lemn

Nr crt	Obiectivul	Secol	Prelevare	Tehnica	Pigmenţii ce compun culorile							Preparaţia pereţilor
					alb	galben	roşu	albastru	verde	brun, negru	strat metalic	
1	Apoldu de Jos, jud. Sibiu, bis. *Sf. Ioan Evanghelistul*	18	27	tempera		ocru	miniu de plumb	indigo		negru oxid de fier		gips
2	Bârsana, jud. Maramureş, bis.*Intrarea în biserică*	18	71, 43	tempera	ceruză	ocru	ocru roşu, cinabru	Prusia	verdigris	ocru brun, negru cărbune		gips
3	Bogdan Vodă, jud Maramureş, bis. *Sf. Nicolae*	18	85, 86	tempera	gips	ocru	ocru roşu, miniu de plumb		verde de pământ	negru cărbune		gips
4	Borşa, jud. Maramureş, bis. *Sf. Arhangheli*	18	71	tempera			miniu de plumb,	Prusia	verdigris			gips
5	Budeşti-Josani, jud. Maramureş, bis. *Sf. Nicolae*	18	85, 86	tempera		ocru	miniu de plumb	indigo	indigo +ocru	cărbune de lemn		gips
6	Călineşti, jud. Maramureş, bis. *Naşterea Domnului*	18	43	tempera		ocru	ocru roşu, miniu de plumb	indigo		cărbune de lemn		gips
7	Daia, jud. Hărghita, bis.reformată, tavan casetat	16	65	tempera			miniu de plumb	smalţ		negru cărbune		gips
8	Deseşti, jud. Maramureş, bis. *Cuvioasa Parascheva*	18	71	tempera			miniu de plumb	Prusia	malachit			gips
9	Ibăneşti, jud. Olt, bis. *Cuvioasa Parascheva*	18	85 86	tempera		pigment organic	ocru roşu miniu de plumb	pigment organic		negru oxid de fier		ghips, cretă
10	Ieud, jud. Maramureş, bis. *Naşterea Domnului*	18	27	tempera		ocru	ocru roşu	indigo		ocru brun, negru cărbune		gips
11	Jercălăi, jud. Prahova, bis. schitului *Sf. Maria*	18	70	tempera	ceruză	ocru	ocru roşu, cinabru	Prusia		negru cărbune	foiţă de aur	ghips
12	Lăpuşna, jud. Mureş, bis. *Sf. Nicolae*	18	40	tempera		ocru	ocru roşu		verde de pământ	ocru brun, negru de fum		ghips
13	Poiana Sibiului, bis. *Adormirea M. Domnului*	18	24	tempera		ocru	ocru roşu miniu de plumb		verdigris			gips
14	Racâş, jud. Sălaj, bis. de lemn	18	27	tempera		ocru	ocru roşu	indigo	verdigris	negru cărbune de lemn		gips

15	Ribicioara, jud.Hunedoara, bis. *Sfânta Parascheva*	18	16	tempera		ocru	ocru roşu, cinabru	Prusia				gips
16	Rozavlea, jud. Maramureş, bis. *Sfinţii Arhangheli*	18	76	tempera		ocru, masicot	ocru roşu, cinabru, miniu de plumb	Prusia		negru oxid de fier		gips
17	Sălişte, jud. Sibiu, bis. *Sf. Treime*	18	71	tempera	ceruză		miniu de plumb, roşu oxid	indigo				gips
18	Şurdeşti, jud. Maramureş, bis. *Sfinţii Arhangheli*	18	43, 85, 86	tempera	ceruză	ocru, auri-pigment	ocru roşu miniu de plumb	Prusia	verdigris		foiţă de aur	gips

Tabelul 11

Pigmenţii şi preparaţia pentru pictura unor icoane din iconostase şi alte obiecte (tempera şi ulei pe lemn)

Nr. crt.	Obiectivul	Secol	Prelevare	Tehnica	Pigmenţii ce compun culorile							Preparaţia pereţilor
					alb	galben	roşu	albastru	verde	brun, negru	strat metalic	
1	Arbore, jud. Suceava, bis. *Tăierea capului Sf. I. Botezătorul*	18	85, 86	tempera		ocru	ocru roşu, cinabru	azurit	malachit		foiţă de aur	gips
2	Bogdan Vodă, jud. Maramureş	18	85 86	tempera			ocru roşu, miniu de plumb	indigo, smalţ			foiţă de argint pe grund de cretă	gips
3	Bucureşti, bis. *Albă*, iconostas	19	45, 77	ulei	alb de zinc, ceruză		roşu oxid, miniu de plumb	Prusia			foiţe de aur, argint şi schlagmetal	culori aplicate pe un strat din roşu oxid sau cretă
4	Bucureşti, bis. *Kreţulescu*, iconostas	19	85, 86	ulei	ceruză	ocru	ocru roşu		verde de pământ		foiţă de aur	gips
5	Bucureşti, bis. *Flămânda*	19	70	tempera grasă, ulei	alb de zinc, ceruză		miniu de plumb,	Prusia			foiţă de aur	grund din baritină
6	Bucureşti, bis. *Doamna Ghica*, iconostas	19	79, 40	ulei	alb de zinc, ceruză	ocru		Prusia		negru cărbune de lemn		cretă
7	Bucureşti, bis.*Răzvan*, icoane împărăteşti	18	85, 86	tempera	ceruză	ocru	miniu de plumb, cinabru	indigo			foiţă de aur pe rame	gips
8	Fedeleşoiu, com. Dăeşti jud. Vâlcea, bis. schitului	18	40 79	tempera	ceruză	ocru	miniu de plumb, cinabru	smalţ	verdigris		foiţe de argint şi aur	gips
9	Glodeanu Siliştea, jud. Buzău	20	77	ulei	ceruză, alb de zinc	ocru	vermion	Prusia			foiţă de aur	alb de zinc

10	Humor, jud. Suceava, iconostasul bis. mănăstirii tetravanghelier	16 16	85 86	tempera tempera	ceruză	 masicot	cinabru , miniu de plumb cinabru	azurit, indigo smalț smalț	verdigris	cărbune de lemn	foiță de aur	cretă, gips gips
11	Părhăuți, jud. Suceava, bis. *Tuturor Sfinților*	16	76	tempera			miniu de plumb	Prusia	verdigris		foiță de aur	gips
12	Voroneț, jud. Suceava, tronul lui Ștefan cel Mare	15	85, 86	tempera				lapis lazuli	verde de pământ			culoare aplicată direct pe lemn
13	Voroneț, jud. Suceava, icoane pictate pe ușa pridvorului	15	85 86	tempera			cinabru, ocru roșu	indigo	verdigris		foiță de aur	gips

18.5. Concluzii

Majoritatea obiectivelor cercetate și consemnate în tabelele nr. 1–7 din capitolul 4, au fost pictate pe tencuiala proaspătă de var (al fresco) în variante, ce rezultă atât din tipul tencuielilor specifice folosite, cât și din tehnica de execuție.

Astfel în Țara Românească, în Moldova și în majoritatea bisericilor ortodoxe din Transilvania, cercetate până în prezent, tencuielile specifice sunt identice sau apropiate de cele caracteristice picturii murale bizantine, fapt dovedit prin prezența în mortare a paielor, a plevei și a câlților, așa cum se observă la cele mai multe picturi din secolele XIV - XVII. În secolul al XVIII-lea și în special în secolul al XIX-lea, se observă prezența unei singure tencuieli, intonaco, din mortar de var cu câlți. În cazul în care nu s-a renunțat la arriccio, acesta a fost realizat din mortar de var și nisip, procedeu folosit de altfel până în zilele noastre.

În Transilvania, pictura murală a bisericilor catolice și protestante a fost realizată pe tencuieli din mortar de var și nisip, compoziție ce caracterizează tencuielile de frescă occidentale.

În privința pigmenților, observațiile principale privesc culoarea albastră, culoare obținută în secolele XIV–XV în Țara Românească cu lapis lazuli, în timp ce în Moldova și în Transilvania pigmentul principal a fost azuritul, smalțul fiind și el folosit, dar mai puțin. În secolul al XVII-lea apar pigmenții artificiali de cupru care împreună cu smalțul vor constitui pigmenții albaștri ce se vor folosi în pictura din Țara Românească și Moldova până la apariția, în secolul al XIX-lea, a pigmenților artificiali (ultramarinul) sau sintetici (albastru de cobalt). În Transilvania numărul obiectivelor aparținând secolelor XVI și XVII a fost foarte mic și nu putem trage o concluzie. La cele câteva obiective din secolul al XVIII-lea analizate (toate biserici ortodoxe), s-a folosit pigmentul albastru smalț. Pigmentul verde folosit peste tot a fost verdele de pământ. Malachitul s-a folosit până în secolul al XVII-lea, fiind înlocuit treptat cu verde artificial de cupru, pigment ce a fost utilizat, alături de verdele de pământ, până în secolul al XIX –lea, când s-a înlocuit cu pigmenți sintetici (oxid de crom).

Un capitol important în istoria tehnicilor de pictură murală din România, îl constituie pictura exterioară a bisericilor din Bucovina. Acestea au atras atenția nu numai prin calitățile lor artistice, dar mai ales prin impresionanta lor rezistență în climatul aspru al regiunii. Calitățile lor tehnice remarcabile se datorează, în egală măsură, atât compoziției mortarelor, a pigmenților și a lianților folosiți, cât și tehnologiei de execuție corespunzătoare, adaptată condițiilor de microclimat.

Pictura "al secco" în tempera și în special în ulei (tabelele 8, 9), s-a dezvoltat foarte mult în secolul al XIX-lea atât prin lucrări noi, cât și prin repictarea frescelor multor biserici.

Tabelul 10 cuprinde pictura murală a unor biserici de lemn pictate în tempera pe un grund din gips, după tehnica specifică, iar în ultimul tabel, nr. 11, pictura în ulei sau tempera, a unor icoane din iconostas.

În încheiere, aduc mulțumiri tuturor restauratorilor care prin lucrările lor au oferit posibilitatea cunoașterii materialelor de pictură folosite la noi în secolele trecute, arheologilor care mi-au pus la dispoziție cu generozitate probe și publicații provenite de la importante obiective, precum și tuturor cercetătorilor care prin bunăvoința lor mi-au efectuat unele analize speciale. Fără concursul tuturor acestora prezentul studiu nu ar fi fost posibil de realizat.

Un gând pios pentru:

- arhitect Virgil Bilciurescu, fost director al Direcției Monumentelor Istorice (DMIA) căruia i se datorează înființarea laboratorului de chimie al acestei instituții,

- profesor Dr. Vasile Drăguț, care a inițiat în calitatea de director al DMIA cercetarea multidisciplinară a restaurării picturilor murale,

- colaboratorii care ne-au părăsit: arheologii Radu Popa, Nicolae Pușcașu și Radu Heitel, restauratorii Dan Căceu, Gheorghe Ciobanu, Gheorghe Costiurin, Mihai Cuc, Ion Neagoe, Tatiana Pogonat, Gheorghe Trășculescu, Gheorghe Zidaru ...

Pentru datarea picturilor în vederea întocmirii tabelelor pe secole, au fost consultate următoarele lucrări:

- Vasile Drăguț, Dicționar enciclopedic de artă medievală românească, Editura Științifică și Enciclopedică, București 1976.

- Repertoriul picturilor murale din România (sec. XIV – 1450) partea 1, coordonator Vasile Drăguț, în Pagini de Veche Artă Românească, V/1, Editura Academiei Republicii Socialiste România, București 1985.

- Cristian Moisescu, Târgoviște, Monumente Istorice și de Artă, editura Meridiane, București 1979.

- Veniamin Nicolae, Ctitoriile lui Matei Basarab, Editura Sport-Turism, București 1982.

- Marius Porumb, Dicționar de pictură veche românească din Transilvania, sec. XIII - XVIII, Editura Academiei Române, București 1998.

- Tereza Sinigalia, Repertoriul Arhitecturii în Țara Românească, 1600 – 1680, vol.1, Editura Vremea, București 2002.

*Nota: concluziile analizelor sunt bazate pe rezultatele probelor prelevate fără a avea pretenția de a se epuiza toți pigmenții existenți la monumente.

Tabel al obiectivelor prezentate în tabele 1 - 11

Nr. crt.	Obiectivul cercetat	Tabelul	Poziția
1	Alexandria, jud. Teleorman, *Catedrala Sf. Alexandru*	8	1
2	Aninoasa, jud. Argeș, *biserica mânăstirii Sf. Nicolae și paraclisul*	5	1
3	Apoldu de Jos, jud. Sibiu, *biserica Sf. Ioan Evanghelistul*	10	1
4	Arbore, jud. Suceava, *biserica Tăierea Capului Sf. Ioan Botezătorul*	3	10
5	Arbore, jud. Suceava, *biserica Tăierea Capului Sf. Ioan Botezătorul*	11	1
6	Atos, Grecia, Schitul Podromu	6	1
7	Baia de Fier, jud. Gorj, *biserica Tuturor Sfinților*	5	2
8	Balamuci, jud. Ilfov, *biserica schitului Sitaru*	5	4
9	Balotești, jud. Ilfov, *biserica Sf. Nicolae*	5	3
10	Bârsana, jud. Maramureș, *biserica de lemn Intrarea în biserică*	10	2
11	Bârsău, com. Hărău, jud. Hunedoara, *biserica Sf. Nicolae*	3	7
12	Băbeni, Topliceni, jud.jud. Buzău, *biserica Înălțarea Domnului*	5	5
13	Băjești, jud. Argeș, *biserica Adormirea Maicii Domnului*	4	1
14	Bălinești, jud. Suceava, *biserica Sf. Nicolae*	2	6
15	Băltița, jud. Prahova, *biserica Sf. Nicolae*	5	6
16	Beclean, jud.Brașov, *biserica Adormirea Maici Domnului*	5	70
17	Berislăvești, jud. Vâlcea, *biserica schitului*	5	7
18	Bistrița Neamț, *paraclisul mânăstirii*	3	11
19	Bogdan Vodă, jud. Maramureș, *biserica de lemn*	11	2
20	Bogdan Vodă, jud. Maramureș, *biserica Sf. Nicolae*	10	3
21	Bordești, jud. Vrancea, biserica, fragment autoportret Pârvu Mutu (Muzeul Național de Artă, București)	5	8
22	Borșa, jud. Maramureș, *biserica de lemn Sf. Arhangheli*	10	4
23	Borzești, jud. Bacău, *biserica Adormirea Maicii Domnului*	8	2
24	Borzești, jud. Bacău, *biserica Adormirea Maicii Domnului, catapeteasmă*	9	4
25	Botoșani, *biserica armenească Adormirea Maicii Domnului*, probe din săpături arheologice	3	12
26	Botoșani, *biserica Sf. Nicolae - Popăuți*	2	7
27	Brâncoveni jud. Olt, *biserica mânăstiri*	5	8
28	Brâncoveni, jud. Olt, mânăstirea, *paraclisul Sf. Nicolae*	5	9
29	Brașov, *biserica Sf. Treime - Barițiu*	8	4
30	Brașov, *biserica Sf. Treime - Tocile*	8	3
31	Brăila, *biserica Buna Vestire - Greacă*	9	1
32	Breasta, jud. Dolj, *biserica Sf. Nicolae*	5	10
33	Breaza, jud. Prahova, *biserica Sf. Gheorghe*	6	2
34	Breaza, jud. Prahova, *biserica Sf. Nicolae*	5	11
35	Brebu, jud. Prahova, *biserica mânăstirii* (pictura în frescă sec.XVII)	4	2
36	Brebu, jud. Prahova, *biserica mânăstirii* (repictare în ulei)	8	5
37	Bucerdea - Vinoasa, jud. Alba, *ruinele bisericii*	5	71
38	București, *Academia de Studii Economice, aula*	9	2
39	București, Atenrul Român	7	1
40	București, *biserica Adormirea Maicii Domnului - Alexe*	8	6
41	București, *biserica Albă, iconostas*	11	3
42	București, *biserica Amzei*	9	3
43	București, *biserica Batiștei*	5	12
44	București, *biserica catolică Sf. Iosif,altar vest*	8	11
45	București, *biserica Colțea, exterior*	5	13
46	București, *Biserica cu Sfinți*	5	24

47	Bucureşti, *biserica Cuibul cu barză*	8	8
48	Bucureşti, *biserica Doamna Ghica, iconostas*	11	6
49	Bucureşti, *biserica Doamnei*	4	5
50	Bucureşti, *biserica Domniţa Bălaşa*	8	15
51	Bucureşti, *biserica Enei*, fragmente de pictură din demolare	5	15
52	Bucureşti, *biserica Flămânda*	5	16
53	Bucureşti, *biserica Flămânda, iconostas*	11	5
54	Bucureşti, *biserica Flămânda, repictare frescă*	8	10
55	Bucureşti, *biserica Fundenii Doamnei*	4	6
56	Bucureşti, *biserica Icoanei* (pictura în frescă, sec.XVIII)	5	18
57	Bucureşti, *biserica Icoanei* (pictura în ulei, sec. XIX)	8	17
58	Bucureşti, *biserica Kreţulescu*	5	19
59	Bucureşti, *biserica Kreţulescu, iconostas*	11	4
60	Bucureşti, *biserica Kreţulescu, medalioane*	5	20
61	Bucureşti, *biserica mânăstirii Antim*	8	7
62	Bucureşti, *biserica mânăstirii Cotroceni*	4	4
63	Bucureşti, *biserica mânăstirii Plumbuita*	4	7
64	Bucureşti, *biserica mânăstirii Văcăreşti*	5	26
65	Bucureşti, *biserica mânăstiurii Cernica*	6	4
66	Bucureşti, *biserica Mântuleasa*	5	22
67	Bucureşti, *biserica Olari*	5	23
68	Bucureşti, *biserica Răzvan, iconostas, icoane împărăteşti*	11	7
69	Bucureşti, *biserica Schitul Maicilor*	5	21
70	Bucureşti, biserica *Sf, Dumitru - Colentina*	7	2
71	Bucureşti, *biserica Sf. Dumitru - Poştă*	8	16
72	Bucureşti, *biserica Sf. Elefterie vechi*	5	14
73	Bucureşti, biserica Sf. Ilie - Pipera	6	3
74	Bucureşti, *biserica Sf. Ilie - Rahova*	8	13
75	Bucureşti, *biserica Sf. Împăraţi Constantin şi Elena*	5	17
76	Bucureşti, *biserica Sf. Mina*	9	7
77	Bucureşti, *biserica Sf. Nicolae - Mihai Vodă*	7	3
78	Bucureşti, *biserica Sf. Nicolae - Şelari*	8	18
79	Bucureşti, *biserica Sf. Spiridon*	8	20
80	Bucureşti, *biserica Slobozia*	4	8
81	Bucureşti, *biserica Stavropoleos*	5	25
82	Bucureşti, *Capela Belu*	9	6
83	Bucureşti, *casa Matilda*	8	12
84	Bucureşti, *Casa Vernescu (pe Calea Victoriei)*	9	9
85	Bucureşti, *Csa Mincu*	9	8
86	Bucureşti, *Palatul CEC*	8	9
87	Bucureşti, *Palatul Ghica - Tei*	8	19
88	Bucureşti, Pantelimon, *biserica Sf. Ioan Botezătorul*	8	14
89	Budeşti Josani, jud. Maramureş, *biserica Sf. Nicolae*	10	5
90	Buftea , jud. Ilfov, *Capela Stirbey*	8	21
91	Bujoreni, satul Gura Văii, jud. Vâlcea, *biserica Adormirea Maicii Domnului*	5	27
92	Buzău, *biserica Catedralei Episcopale*	4	3
93	Câineni, sat Curtişoara, jud. Gorj, *biserica Schimbarea la Faţă*	6	7
94	Câineni,sat Grebleşti, jud.Vâlcea, *biserica Sf. Parascheva*	5	30
95	Câmpina, *muzeul Haşdeu*	8	25
96	Câmpulung Muscel, *biserica Sf. Gheorghe - Olari*	5	31
97	Câmpulung Muscel, jud. Argeş, *biserca Şubeşti*	5	32

98	Cața, jud. Brașov, *biserica Sf. Treime, altar*	5	72
99	Călimănești, jud Vâlcea, *biserica mânăstirii Cozia* (pictura de sec.XVIII)	5	28
100	Călimănești, jud. Vâlcea, *biserica schitului Ostrov*	5	29
101	Călimănești, jud. Vâlcea, *mânăstirea Cozia, paraclisul de sud.*	6	5
102	Călimănești, jud. Vâlcea, *biserica mânăstirii Cozia* (pictura de sec.XIV)	2	3
103	Călinești, jud. Maramureș, *biserica de lemn Nașterea Domnului*	10	6
104	Căușani, Basarabia, *biserica Adormirea Maici Domnului*	5	92
105	Căzănești, jud. Vâlcea, *biserica Sf. Gheorghe și Sf. Dumitru*	6	6
106	Cepari, jud. Argeș, *biserica Înălțarea Domnului, pictura în frescă*	5	33
107	Cepari, jud. Argeș, *biserica Înălțarea Domnului, pictura în ulei*	8	22
108	Cetățeni, jud. Argeș, biserica nr.3, probe din săpături arheologice	2	1
109	Cheia, jud. Prahova, *biserica mânăstirii*	6	8
110	Chilieni, jud. Covasna, biserica Unitariană	2	22
111	Cicău, jud. Alba, *biserica Sf. Arhangheli*	5	
112	Ciocănăi, com. Moșoaia, jud. Argeș, *biserica Sf.Nicolae*	5	34
113	Ciolpani, sat Țigănești jud. Ilfov, *biserica Adormirea Maicii Domnului*, pictura în frescă	5	35
114	Ciolpani, sat Țigănești, jud. Ilfov, *biserica Adormirea Maicii Domnului*, pictura în ulei	8	23
115	Ciolpani, sat Țigănești, jud. Ilfov, *trapeza mânăstirii*, pictura în frescă	5	36
116	Ciolpani, sat Țigănești, jud. Ilfov, *trapeza mânăstirii*, pictura în ulei	8	24
117	Ciorogârla, jud. Ilfov, *bserica Sf. Treime*	7	4
118	Ciuta, com. Măgura, jud. Buzău, *biserica Intrarea în biserică*	6	9
119	Clejani, jud. Ilfov, *biserica Sf. Voivozi*	8	26
120	Codreni, jud. Ialomița, *bisercă în ruină*	4	9
121	Comana, jud. Giurgiu, probe din săpături arheologice la *biserica mânăstirii*	5	37
122	Constanța, *Cripta bazilicii*, str. Mihai Eminescu	1	2
123	Constanța, *hypogeul cu banchet* (pe faleză)	1	1
124	Constanța, *hypogeul cu orantă*, str. Tomis	1	3
125	Corbeanca, jud. Ilfov, *biserica Buna Vestire*	6	10
126	Corbeni, sat Bucșenești, jud. Argeș, *biserica Adormirea Maicii Domnului*	5	39
127	Corbii de Piatră, jud. Argeș, *biserica rupestră Adormirea Maicii Domnului*	2	2
128	Corbii Mari, jud. Dâmbovița, *biserica Sf. Treime*	5	38
129	Cornetu, jud. Vâlcea, *biserica schitului*	4	10
130	Cosești, sat Petrești, jud. Argeș, *biserica Sf.Nicolae și Cuvioasa Paraschiva*	6	11
131	Coșoteni sat, com. Vedea jud. Teleorman, *biserica Sf. Dumitru și Sf. Gheorghe.*	4	11
132	Coșovenii de Sus, jud.Dolj, *biserica Adormirea Maicii Domnului*	6	12
133	Coșula, sat Copălău, jud. Botoșani, *biserica Sf. Nicolae*	3	13
134	Craiova, *biserica catolică Toți Sfinții*	8	27
135	Craiova, *biserica Postelnicu Fir* (pictură sec.XIX)	6	13
136	Craiova, *biserica Postelnicu Fir* (pictură sec.XVIII)	5	42
137	Craiova, *biserica Sf. Gheorghe Nou*	9	10
138	Craiova, *biserica Sf. Ioan Sebastian*	5	44
139	Craiova, *biserica Sf. Mina* (pictura în frescă sec. XVIII)	5	41
140	Craiova, *biserica Sf. Mina* (pictura în ulei sec. XIX)	8	28
141	Craiova, *biserica Sf. Nicolae - Amaradia*	5	40
142	Craiova, *biserica Sf. Nicolae - Ungureni*	5	43
143	Craiova, *Casa Universitarilor*	9	11
144	Crasna, com. Isvoarele, jud. Prahova, *biserica schitului*	6	15
145	Crețești, sat Leamna, com. Breasta jud. Dolj, *fragmente din pictura bisericii fostei mânăstiri* (se află la Muzeul Olteniei, Craiova)	5	45
146	Criscior, jud. Hunedoara, *biserica Adormirea Maicii Domnului*	2	19

147	Cristian, jud. Brașov, *biserica Adormirea Maicii Domnului*	6	14
148	Cristian, jud. Sibiu, *biserica Buna Vestire*	5	74
149	Cuhea, jud. Maramureș, (săpături arheologice)	2	20
150	Curtea de Arge, jud. Argeș, *biserica Domnească* (sec XIV)	2	4
151	Curtea de Argeș, *biserica Episcopală, exterior, turla nr.3*	8	29
152	Curtea de Argeș, jud. Argeș, *biserica Domnească* (sec. XIX)	6	16
153	Curtea de Argeș, jud. Argeș, *biserica Episcopală*	3	1
154	Daia, jud. Hărghita, *biserica reformată*, pictura murală	3	8
155	Daia, jud. Hărghita, *biserica reformată*, tavan casetat	10	7
156	Deleni, com. Comănița, jud. Olt, *biserica Sf. Treime,*	6	17
157	Densuș, jud. Hunedoara, *biserica*	2	21
158	Desești, jud. Maramureș, *biserica de lemn Cuvioasa Paraschiva*	10	8
159	Dobreni, sat Vărăști, jud. Giurgiu, *biserica Adormirea Maicii Domnului*	4	12
160	Domașna, jud. Caraș- Severin, *biserica Sf. Haralambie din Aton*	8	30
161	Domneștii de Sus, jud. Giurgiu, *biserica Cuvioasa Paraschiva*	4	13
162	Dragomirna, jud. Suceava, *biserica Coborârea Sfântului Duh*	4	28
163	Drăgoești, jud. Suceava (săpături arheologice)	3	14
164	Drăușeni, com. Cața, jud. Brașov, *biserica evanghelică*	2	23
165	Făgărași, jud. Brașov, *biserica Sf. Nicolae*	4	31
166	Făgărași, jud. Brașov, *biserica Sf. Treime*	5	75
167	Fedeleșoiu, com *Dăești, jud. Vâlcea*	11	8
168	Filipești de Pădure, jud. Prahova, *biserica Sf. Trei Ierarhi*	4	15
169	Florești, Stoenești, jud. Giurgiu, *biserica Sf. Nicolae, pronaos*	5	46
170	Fofeldea, jud. Sibiu, *biserica Sf. Vasile*	5	76
171	Frăncești, jud. Vâlcea, *parohia Genuneni, biserica Sf. Trei Ierarhi*	5	47
172	Frunzănești- Fundeni, jud Călărași, *biserica Sf. Andrei*	5	48
173	Galați, biserica Sf.Nicolae	7	5
174	Galicea, sat Cremenari, parohia Bratia Mijlocu, jud. Vâlcea, biserica Adormiirea Maicii Domnului	6	18
175	Galicea, sat Teiu, jud. Vâlcea, *biserica Adormiirea Maicii Domnului*	5	49
176	Gâmboc, jud. Argeș, *biserica Adormirea Maicii Domnului*	6	20
177	Gârbova de Sus, jud. Alba, *ruinele bisericii din deal*	2	26
178	Găiseni, jud. Giurgiu, *biserica Sf. Nicolae*	6	19
179	Geoagiu de Sus, com. Stremț, jud. Alba, *biserica mânăstirii*	5	78
180	Ghelința,jud. Covasna, *biserica catolică*	2	27
181	Ghergani, jud. Dâmbovița, *Capela Ghica*	8	31
182	Giulești, jud. Suceava (săpături arheologice)	2	8
183	Glodeanu Siliștea, jud. Buzău, *biserica, iconostas*	11	9
184	Glogova, jud. Gorj, *biserica Sf. Nicolae*	6	21
185	Govora, jud. Vâlcea, *biserica mânăstirii*	5	50
186	Hâlmagiu, jud. Arad, *biserica Adormirea Maicii Domnului*	2	24
187	*Hârlău, jud. Iași, biserica Sf. Gheorghe*	2	9
188	Hălmagiu, jud. Arad, *biserica Nașterea Domnului*	5	77
189	Hărman, jud. Brașov, *capela bisericii evanghelice*	2	25
190	Humor, jud Suceava (săpături arheologice la ruinele vechii biserici)	2	10
191	Humor, jud. Suceava, *biserica mânăstirii*	3	15
192	Humor, jud. Suceava, mânăstirea, *iconostas, tetraevanghelier*	11	10
193	Hurezi, jud. Vâlcea, *biserica mare a mănăstirii și paraclisul*	4	16
194	Iași, *biserica Barnovschi*	4	29
195	Iași, *biserica Galata*	3	16
196	Iași, *biserica Sf. Nicolae Domnesc*	8	32
197	Iași, *Casa Pogor*	9	12

198	Ibănești, jud. Olt, *biserica Sf. Parascheva*	10	9
199	Ieud, jud. Maramureș, *biserica de lemn Nașterea Maicii Domnului*	10	10
200	Ionești, jud. Gorj, *biserica Sf. Voievozi*	6	22
201	Jercălăi, jud. Prahova, *schitul Sf. Maria*	10	11
202	Lainici, com. Bubești - Jiu, jud. Gorj, *biserica mânăstirii*	6	23
203	Lăpușna, jud. Mureș, *biserica Sf. Nicolae*	10	12
204	Lăzarea, jud.Harghita, *castelul*	4	32
205	Leleasca, jud. Olt, *biserica Adormirea Maicii Domnului*	6	24
206	Leșnic, jud. Hunedoara, *biserica Sf. Nicolae*	2	28
207	Lipănești, jud. Prahova, *biserica mânăstirii Zamfira*	8	33
208	Lipova, jud. Arad, biserica Adormirea Maicii Domnului	2	29
209	Lipova, jud. Arad, *biserica Adormirea Maicii Domnului, pictura sec XVIII*	5	79
210	Mera, jud. Vrancea, *biserica mânăstirii*	5	39
211	Mera, jud. Vrancea, biserica mânăstirii, pridvor,scena Buna Vestire	5	90
212	Miclăușeni, jud. Iași, *Palatul Sturza*	9	13
213	Milcov, jud. Vrancea, *biserica Sf. Ecaterina*	8	34
214	Mogoșoaia, jud. Ilfov, *palatul*	5	51
215	Moldovița, com. Vatra Moldoviței, jud. Suceava (săpături arheologice la ruinele bisericii vechi)	2	11
216	Moldovița, com. Vatra Moldoviței, jud. Suceava, *biserica mânăstirii*	3	17
217	Moșna, jud Sibiu, *biserica evanghelică*	2	30
218	Neamț, com.Vânători-Neamț, jud.Neamț, *biserica mânăstirii*	2	12
219	Negulești, sat Bordești, jud. Vâlcea, *biserica Sf.Treime*	5	52
220	Nucet, jud. Dâmbovița, *biserica Sf. Gheorghe*	6	25
221	Nuci, sat Netejești, jud. Ilfov, *biserica Sf. Nicolae și Sf. Alexandru*	9	14
222	Nufărul, jud. Tulcea, săpături arheologice, *biserică sec.10*	1	5
223	Ocnele Mari, jud. Vâlcea, *biserica Adormirea Maicii Domnului*	6	26
224	Optași, Măgura, jud.Olt, *biserica Adormirea Maicii Domnului*	6	27
225	Ostrov, jud. Constanța, *Cavoul Roman* (săpături arheologice)	1	4
226	Ostrov, jud. Hunedoara, *biserica Pogorârea Sf. Duh*	2	31
227	Ostroveni, jud. Dolj, *biserica Adormirea Maicii Domnului*	6	28
228	Părhăuți, jud. Suceava, *biserica Tuturor Sfinților*	3	18
229	Părhăuți, jud. Suceava, *biserica Tuturor Sfinților, iconostas*	11	11
230	Pătrăuți, jud. Suceava, *biserica Sf. Cruce*, exterior vest sec.XVI	3	19
231	Pătrăuți, jud. Suceava, *biserica Sf. Cruce*, interior sec. XV	2	13
232	Pătrunsa, jud. Vâlcea, *biserica schitului*	5	54
233	Păușești Măglași, sat Coasta, jud. Vâlcea, *biserica Sf. Nicolae*	6	29
234	Păușești Măglași, satul Vlădești, jud. Argeș, *biserica Buna Vestire*	5	53
235	Peșteana, jud. Hunedoara, *biserica Sf. Ilie*	2	32
236	Pietroșița, jud. Dâmbovița, *biserica Adormirea Maicii Domnului*	5	55
237	Piscani, jud. Argeș, *biserica. Sf. Nicolae*	5	56
238	Pitești, *biserica Buna Vestire*, proscomidie	4	17
239	Pitești, jud. Argeș, *biserica Precista*	9	15
240	Pitești, jud. Argeș, *biserica Sf. Gheorghe, pronaos*	7	6
241	Pitești, jud. Argeș, *biserica Sf. Treime*	5	57
242	Pitești,jud. Argeș, *biserica Sf. Gheorghe.*	8	35
243	Plătărești, jud. Ilfov, *biserica Sf.Mercurie*	4	18
244	Poarta Bran, jud. Brașov, *biserica Adormirea Maicii Domnului*	6	30
245	Poiana Sibiului, jud. Sibiu, *biserica Adormira Maicii Domnului*	10	13
246	Probota, jud. Suceava, *biserica mânăstirii*	3	20
247	Puchenii Moșneni, jud. Prahova, *biserica Sf. Nicolae*	6	31
248	Putna, jud. Suceava, *biserica mânăstirii* (săpături arheologice)	2	14

249	Putna, jus. Suceava, *ms. bis. Adormirea Maicii Domnulu, pridvor*	5	90
250	Racâş, jud. Sălaj, *biserica de lemn*	10	14
251	Racoviţa, jud. Vâlcea, biserica Sf. Nicolae	6	32
252	Râmeţi, jud. Alba, mânăstirea, *biserica Isvorul Tămăduirii*	2	33
253	Râmnicu Vâlcea, *biserica Buna Vestire*	5	67
254	Râmnicu Vâlcea, *biserica Cuvioasa Paraschiva*	3	6
255	Râşca, jud. Suceava, *mânăstirea, exterior*	8	36
256	Râşnov, jud. Braşov, *biserica Sf. Nicolae*	5	81
257	Râşnov, jud. Braşov, biserica Sf. Nicolae	6	33
258	Râu de Mori - Suseni, jud. Hunedoara, *ruinele bisericii Cândeştilor*	2	34
259	Răchitoasa, jud. Bacău, biserica Adormirea Maici, Domnului	5	91
260	Răşinari, jud. Sibiu, *biserica Cuvioasa Paraschiva*	5	
261	Remetea, jud.Bihor, *biserica reformată*	2	35
262	Ribicioara, jud.Hunedoara, *biserica Sf. Parascheva*	10	15
263	Ribiţa, jud. Hunedoara, *biserica Sf. Nicolae*	2	36
264	Roman, jud. Neamţ, *biserica Episcopală*	3	21
265	Româneşti, jud. Gorj, *biserica Sf. Împăraţi*	6	34
266	Rozavlea, jud. Maramureş, *biserica Sf. Arhangheli*	10	16
267	Rucăr, jud. Argeş, *biserica Sf. Dumitru şi Sf. Gheorghe*	5	58
268	Runcu, jud. Dâmboviţa, *biserica Sf.Treime*	6	35
269	Sadova, jud. Dolj, *biserica Sf. Nicolae*, pictura în frescă sec.XVII	4	19
270	Sadova, jud. Dolj, *biserica Sf. Nicolae*, pictura în tempera sec. XIX	8	37
271	Sânpetru, jud .Braşov, *biserica*	2	37
272	Sântămărie Orlea, jud. Hunedoara, *biserica reformată*	2	38
273	Săcueni, jud. Dâmboviţa, *biserica Naşterea Domnului*	4	20
274	Sălişte, jud Sibiu, *biserica de lemn Sf. Treime*	8	8
275	Săraca, com. Gătaia, satul Şumigul Mic, *biserica mânăstirii*	5	82
276	Scorniceşti, jud. Olt, *biserica Cuvioasa Paraschiva*	6	36
277	Secu, jud. Neamţ, *biserica mânăstirii*	8	38
278	Sibiel, jud. Sibiu, *biserica Sf. Treime*	5	83
279	Sibiu, *casă str. Ocnei 23*	8	39
280	Sighişoara, *Biserica din deal*	2	35
281	Sighişoara, *Casa cu cerb*	3	9
282	Siliştea Snagovului, jud. Ilfov, *biserica schitului Turbatele*	5	59
283	Sinaia, jud. Prahova, *biserica veche a mânăstirii*, pictura în ulei	8	41
284	Sinaia, jud. Prahova, *biserica veche a mânăstirii*,pictura în frescă	5	60
285	Sinaia, jud. Prahova, *Castelul Peleş*	8	40
286	Slatina, com. Drăiceni, jud. Suceava, *biserica mânăstirii*, săpături arheologice	3	22
287	Slănic, jud. Prahova, *biserica Sf. Trei Ierarhi*	6	37
288	Slobozia, jud. Ialomiţa, *biserica Sf. Voivozi*	4	21
289	Snagov, jud. Ilfov, *biserica mânăstirii*	3	2
290	Stâlpu, jud. Buzău, biserica Sf. Dumitru	5	62
291	Stăneşti, jud. Argeş, *biserica Sf. Treime*	5	61
292	Strâmba, jud. Gorj, *biserica Sf. Treime*	6	38
293	Strei, jud Hunedoara, *biserica*	2	40
294	Streisângiorgi, jud. Hunedoara, *biserica*	2	41
295	Suceava, biserica Sf. Gheorghe amânăstirii Sf. Ioan Cel Nou, *scena Ofranda Baldachinului*	3	26
296	Suceava, *biserca Mirăuţi* (săpături arheologice)	2	16
297	Suceava, *biserica Sf. Dumitru*	3	23
298	Suceava, *biserica Sf. Gheorghe a mânăstirii Sf. Ioan cel Nou*	3	25
299	Suceava, *biserica Sf. Ilie, exterior*	3	24

300	Suceava, *biserica Sf. Ilie, interior*	2	17
301	Suceava, *Gara Burdujeni*	9	16
302	Suceava, *paraclisul cetății* (ruine)	2	15
303	Suceava, Todireni, parohia Burdujeni, *biserica Înălțarea Domnului*	8	42
304	Sucevița, jud. Suceava,*mânăstirea, biserica Invierea Domnului*	3	27
305	Sucevița, jud. Suceava, mânăstirea, biserica Înălțarea Domnului, pridvorul de sud	3	28
306	Sucevița, jud. Suceava, mânăstirea, biserica Înălțarea Domnului, turnul de la intrare	3	29
307	Surpatele, com. Frâncești, jud. Vâlcea, *biserica schitului*	5	63
308	Șercăița, jud. Brașov, *biserica Cuvioasa Parascheva*	8	43
309	Șurdești, jud. Maramureș, *biserica de lemn Sf. Arhangheli*	8	9
310	Târgoviște, *biserica vechii Mitropolii*, săpături arheologice	3	4
311	Târgoviște, jud. Dâmbovița, *biserca Sf.Impărați*	4	23
312	Târgoviște, jud. Dâmbovița, *biserica Crețulescu*	8	45
313	Târgoviște, jud. Dâmbovița, *biserica Domnească*	3	3
314	Târgoviște, jud. Dâmbovița, *biserica Sf. Gheorghe*	5	66
315	Târgoviște, jud. Dâmbovița, *biserica Sf. Nicolae Simuleasa*, pictura în tempera	8	44
316	Târgoviște, jud. Dâmbovița, *biserica Sf. Nicolae Simuleasa*, pictura în frescă	6	40
317	Târgoviște, jud. Dâmbovița, *localul fostei prefecturi*	8	47
318	Târgoviște, jud. Dâmbovița, *biserica Sf.Nicolae Geartoglu (pictura de sec.XIX)*	6	39
319	Târgoviște, jud. Dâmbovița, *biserica Sf.Nicolae Geartoglu (pictura de sec.XVIII, proscomidie)*	5	65
320	Târgoviște, jud. Dâmbovița,*biserica Domnească, pictura de sec. XVII*	4	22
321	Târgoviște, jud. Dâmovița, *biserica Sf. Nicolae, Andronești*	8	46
322	Târgșorul vechi, jud. Prahova, *biserica Sf. Arhangheli* (ruine)	4	25
323	Târgu Trotuș, jud. Bacău, *biserica Sf. Voivozi*	4	30
324	Tălmăcel, jud. Sibiu, *biserica Cuvioasa Paraschiva*	5	84
325	Târgoviște, jud. Dâmbovița, *biserica Stelea*	4	24
326	Tg. Jiu, jud. Gorj, *biserica Sf.Petru și Pavel*	7	7
327	Tg. jJiu, jud. Gorj, *biserica Sf. Nicolae și Andrei*	6	41
328	Timișoara, *Opera, plafonul sălii*	9	17
329	Tismana, jud. Gorj, *biserica mânăstirii, pictura de sec.XVI*	3	5
330	Tismana, jud. Gorjii, *biserica mânăstirii, pictura de sec.XVIII*	5	64
331	Topolnița, jud. Mehedinți, *biserica schitului*	4	26
332	Turnu Măgurele, jud. Teleorman, *biserica Cuvioasa Parascheva*	9	18
333	Țânțăreni, jud. Gorj, *biserica*	9	19
334	Uda, satul Cotu, jud. Argeș, *biserica Adormirea Maicii Domnului*	6	42
335	Urlați, jud.Prahova, biserica Sf: Nicolae	6	43
336	Vălenii de Munte, jud. Prahova, *biserica Sf. Spiridon*	9	20
337	Veneția de Sus, com. Părău jud.Brașov, *biserica Cuvioasa Parascheva*	5	85
338	Vernești, jud. Buzău, *biserica Sf. Nicolae*	5	68
339	Vlădești, jud. Argeș, *biserica Tăierea capului Sf. Ioan Botezătorul*	4	27
340	Vodița, jud. Mehedinți, *biserica* (săpături arheologice)	2	5
341	Voila, sat Sâmbăta de Jos, jud. Brașov, *biserica Adormirea Maicii Domnului*	5	86
342	Voivozi, com. Popești, jud. Bihor, *biserica* (săpături arheologice)	2	42
343	Voroneț, jud. Suceava, mânăstirea, *biserica Sf. Gheorghe, pictura de sec XV*	2	18
344	Voroneț, jud. Suceava, mânăstirea, *biserica Sf. Gheorghe, pictura de sec XVI*	3	30
345	Voroneț, jud. Suceava, ms. *bis Sf. Gheorghe, icoane pe ușa pridvorului*	11	13
346	Voroneț, jud. Suceava, *ms. bis.Sf. Gheorghe, tronul lui Ștefan cel Mare*	11	12
347	Voroneț, jud. Suceava,mânăstirea, *biserica Sf. Gheorghe, iconostas*	11	12
348	Zătreni, jud: Vâlcea, *biserica Sf. Nicolae*	5	69
349	Zlatna, jud. Alba, *biserica Adormirea Maicii Domnului, pictura de sec XV*	2	43
350	Zlatna, jud. Alba, *biserica Adormirea Maicii Domnului, pictura de sec.XVIII*	5	87

Probele de pictură au fost prelevate de următorii restauratori*:

Perioada de prelevare: 1962-2010
(în ordine alfabetică):

1 Andronic Alexandra
2 Andronic Andrei
103 Andronic Elena
3 Andronic Romeo
4 Angelescu Şerban
5 Apostol Iulius
6 Baciu Anamaria
7 Baciu Mircea
8 Bătrâna Adrian (arheolog)
9 Bătrâna Lia (arheolog)
10 Bârhală Mihai
11 Birman Magdalena
12 Boambeş Cornel
13 Bodeanu Adriana
14 Boicu Ion
15 Boldura Oliviu
96 Bratu Bogdan
16 Bucur Sanda
17 Cantacuzino Gheorghe (arheolog)
18 Ceicu Raluca
19 Chera Constantin (arheolog)
20 Chiriac Ion
21 Chiţescu Lucian (arheolog)
22 Ciobanu Gheorghe
23 Ciocşan Octavian
24 Ciungan Liviu
25 Constantinescu Nicolae (arheolog)
102 Costiurin Gheorghe
105 Cuc Mihai
26 Damian Oana (arheolog)
27 Darida Ioan
28 Dănilă Sandu-Gheorghiţă
95 Dănilă Gheorghe
29 Dină Anca
30 Dobrotă Maria-Magdalena
31 Drăgoi Ion
32 Dumbrăvicean Maria
33 Dumitrescu Dumitru Augustin
34 Georgescu Cristina
35 Gheorghe Nicolae
36 Gheorghiţă Romeo
37 Gherasim Ruxandra
38 Grigorescu Ionică
39 Grimalschi Viorel
40 Handrea Dorin
41 Hriban Cătălin (arheolog)
42 Ianculescu Teodora Spătaru
43 Istudor Ioan (ing. chimist)
44 Labin Casian
45 Lazarovici Oana
46 Lăzărescu Matei
47 Macovei Cristina
48 Mardare Irina
49 Martin Vasilica
51 Medve Sandor
52 Minculescu Alexandru
53 Mircea Matei (arheolog)
54 Mitrea Paula

*Numele persoanei care a prelevat probele se identifică după numărul notat în tabele în coloana "prelevare", care corespunde cu numărul de ordine din tabelul nr. 12.

101 Mocanu Mioara (istoric de artă)
55 Mohanu Dan
56 Moldovenu Claudiu
57 Molea Bogdan
58 Munteanu Zărnescu Ioana
59 Palamaliu Cătălin
60 Munteanu Mircea
61 Năstase Dan
62 Neagoe Ion
63 Nicolaescu Anca
64 Oprea Marius
65 Pal Peter
66 Pătraşcu Simona
97 Pătraşcu Rareş
67 Pătrunjel Mihaela
68 Petrescu Silviu
69 Pitiş Flavia
99 Pogonat Tatiana
70 Pop Emilia
71 Pop Mihai
72 Popa Radu
73 Popescu Grigore
74 Popescu Mirela
75 Popescu Oana
104 Popescu Tudor
76 Postolache Dana
100 Puşcaşu Nicolae (arheolog)
77 Predescu Irina
78 Rădulescu Marius
79 Romanovici Valdi
80 Roşu Geanina
81 Samoilă Cristian
82 Samoilă Crişan
83 Sava Irina
84 Sava Nicolae
85 Săvescu Cornelia
86 Săvescu Dinu
94 Scărlătescu Adriana
87 Solomonea Carmen
88 Stinghe Mihai
89 Stinghe Pia
90 Stoleru Sandu
91 Ştefăniţă Gabriela
98 Tugearu Liana (istoric de artă)
92 Trăşculescu Mărgean
93 Videa Virginia
106 Zidaru Gheorghe

Capitolul 19

Aspecte inedite din activitatea de șantier

Aş vrea să încep mărturiile mele, relatându-vă întâmplarea care mi-a hotărât şi marcat cariera.

În luna iunie 1963 am fost trimis la Voroneţ de către arhitectul Virgil Bilciurescu, directorul D.M.I. (Direcţiei Monumentelor Istorice) din acel timp, pentru a participa la o comisie în vederea stabilirii măsurilor urgente de protecţie a materialelor textile descoperite în pronaosul bisericii, aparţinând logofătului Grigorcea (săpături arheologice efectuate de arheologul Radu Heitel). Era prima mea vizită efectuată la Voroneţ. Cu această ocazie am profitat de timpul frumos şi de prezenţa istoricului de artă Sorin Ullea, pentru a contempla pictura bisericii, beneficiind de explicaţiile domniei sale. Stând mult timp pe o moviliţă de pământ la câţiva metri de faţada de sud, am contemplat scena „Arborelui lui Iesei" minunându-mă şi eu de culoarea albastră ce o domină. Auzisem de celebrul „albastru de Voroneţ" pe care acum aveam ocazia să-l cunosc nemijlocit. M-a mirat foarte mult modificarea lui, în partea inferioară a scenei: devenise verde şi nu caracteriza pigmentul lapis lazuli, despre care se spunea atunci că este „albastru de Voroneţ". Discutând această problemă cu domnul prof. Sorin Ullea i-am spus părea mea, respectiv „că acest obicei îl au pigmenţii pe bază de cupru". Dumnealui m-a îndemnat să cercetez problema şi să explic urgent acest fenomen. Ulterior, am auzit de la o persoană „a tot cunoscătoare" că nuanţa verde este originală, că pictorul a vrut să redea „esenţa telurică" a scenei !!!

Am discutat acest aspect şi cu directorul Bilciurescu, care s-a arătat foarte interesat de problemă. Ca urmare, am prelevat o probă, am analizat-o, şi în 1965 am publicat rezultatul analizei în Revista Muzeelor (nr.1/1965, p. 65 – 66), unde am arătat că alterarea culorii este rezultatul transformării azuritului (pigment albastru) în malahit (pigment verde), în prezenţa umidităţii persistente. A fost prima mea lucrare publicată în acest domeniu, care m-a fascinat şi de aceea l-am ales, l-am îmbrăţişat şi l-am urmat consecvent, cu profund respect în toată cariera.

Cu ocazia deplasărilor pe şantierele Direcţiei Monumentelor Istorice, începând din anul 1962, am avut ocazia să observ anumite aspecte legate de practicile obişnuite de pe şantierele D.M.I., conduse de arhitecţi, ingineri şi şefi de „lot" cu experienţă şi probitate profesională deosebită, la care lucrau muncitori calificaţi în diferite domenii specifice (zidari, dulgheri, fierari, tâmplari etc.) cu activitate îndelungată în domeniu.

Dar a existat şi o perioadă de pionierat, în aplicarea unor anumite tehnici şi metode de conservare a picturii. Spre exemplu, la începutul lunii aprilie

1962, la două luni după angajarea mea la D.M.I. (veneam prin demisie din alte domenii de cercetare), am fost trimis împreună cu inginerul constructor Dinu Moraru pentru a extrage pictura murală din cele două turle mici ale pronaosului bisericii Domneşti din Târgovişte. Acestea urmau a fi consolidate. Metoda de extragere propusă a fost „strappo", o metodă nouă, puţin cunoscută la vremea aceea la noi în ţară. Aceasta constă în extragerea numai a stratului de culoare al picturii, fără stratul suport. Cum la Târgovişte se dovedise la acea oră că extragerea era singura metodă de conservare a picturii, inginerul Moraru a convins directorul pentru a experimenta şi la noi această metodă. Mie mi-a revenit sarcina de a prepara cleiul special de extragere, care trebuia să aibă anumite proprietăţi pe care era nevoie să le stabilim noi întrucât în ţară nu se avea acces la nici un material documentar de specialitate pe această problemă. Pe un timp friguros şi ploios trebuia să încercăm metoda şi bineînţeles să extragem pictura, pentru a se putea consolida turlele. Întâmpinând o serie de greutăţi inerente, şi din cauza condiţiilor de lucru nefavorabile (pereţii reci nu permiteau întinderea continuă a soluţiei de clei), a trebuit să recurgem la adăugarea unor aditivi în soluţia de clei pentru a face faţă lucrului în aceste condiţii. Greutăţile au fost învinse, pictura a fost scoasă, dar pe perete au rămas din păcate alte straturi de culoare, aşa că a fost nevoie să mai extragem încă o dată pictura.

A urmat apoi extragerea picturilor murale de la biserica din Cinciş, jud. Hunedoara, biserică ce a fost demolată în vederea construirii unui lac de acumulare.

Acestea au fost, din păcate, condiţiile extreme în care se lucra la conservarea monumentelor şi a picturilor în acea perioadă. În imposibilitatea procurării materialelor specifice şi cu un acces extrem de limitat al informaţiilor de la centrele de cercetare din străinătate, cei ce practicau această meserie erau nevoiţi să găsească soluţii aplicabile. Chiar dacă în timp, unele din aceste soluţii nu s-au arătat ca fiind cele mai bune, pentru moment s-a asigurat o conservare a monumentelor, cu posibilitatea unei reveniri ulterioare.

După plecarea din D.M.I. a inginerului Moraru, am rămas singur să mă ocup de problemele de restaurare - conservare, altele decât cea de arhitectură (în special de pictura murală).

Aşa se face că în decembrie 1972, profesorul Vasile Drăguţ - director al DMI -, m-a desemnat să formez o echipă de restauratori pentru a extrage de urgenţă picturile murale ale Casei Slătineanu, care urma să fie demolată pentru construirea hotelului „Dorobanţi". Am format echipa din proaspeţii angajaţi ca restauratori: Marius Rădulescu, Ioana Lazarovici, Matei Lăzărescu, Casian Labin, Tatiana Pogonat, Ion Neagoe şi Mihai Pop (student la data aceea). Aprovizionarea cu materiale şi mână de lucru necalificată ne-a fost asigurată de la un şantier unde şef de „lot" era I. Cămărăşescu.

Activitatea a început în 16.12.1972 lucrându-se zilnic, inclusiv duminicile şi chiar în ziua de Crăciun, până în 15.01.1973, cu excepţia zilelor de 31.12.1972, 1 şi 2.01.1973. Deşi temperatura încăperilor era destul de scăzută şi fără nici o

Ing. chimist Ioan Istudor *la mănăstirea Voroneț, fațada de sud a bisericii Sf. Gheorghe.*



sursă de încălzire, a trebuit să facem eforturi pentru a salva picturile. S-au extras picturile decorative executate în tehnica ulei, ce împodobeau pereții acestei case, în suprafață totală de 64 m². Nimeni din echipă nu mai executase extrageri de pictură murală în ulei. Bazați pe cunoștințele căpătate de mine pe șantierele de extragere de frescă (de la biserica din Cinciș și Biserica Domnească de la Târgoviște), pe unele recomandări ale pictorului Gh. Ciobanu și pe entuziasmul tineresc al membrilor echipei de lucru, am reușit să extragem pictura de pe suprafața convenită. Picturile lipite cu *facing* de tifon și pânză, așa cum au fost extrase, au fost ambalate în lăzi special confecționate și depozitate la depozitul D.M.I. de la Otopeni.

După desființarea D.M.I. (decembrie 1977), activitatea de restaurare a luat o întorsătură neașteptat de proastă, în sensul că politicul a subminat profesionalismul și vechile tradiții de respect pentru monumente au dispărut, fenomen accentuat în special după 1989.

Când depozitul de la Otopeni a fost desființat și preluat în grabă de gospodăria de partid, aceasta a făcut „ordine" în depozit și deoarece fragmentele extrase erau lucruri neinteresante pentru cei ce se aflau la putere, acestea au fost aruncate. Încercarea mea de a da de urma lor, prin intermediul fostului șef al depozitului (care a decedat însă la scurt timp), nu a dat nici un rezultat. Întrebarea pe care mi-am pus-o atunci și mi-o pun și acum este, dacă într-adevăr lăzile au fost aruncate la groapa de gunoi, cum mi s-a spus, sau au luat altă destinație. Tot efortul nostru a fost inutil. Euforia organelor de conducere care au dispus desființarea D.M.I. a fost așa de mare, că nu am avut cu cine să discut atunci, în mod serios această

problemă.

Tot probabil la groapa de gunoi au ajuns și bucățile de mortar de frescă, provenite de la săpăturile arheologului Gh. Cantacuzino de la biserica mânăstirii Humorul Vechi, jud. Suceava. Depozitate inițial în turnul de la Mânăstirea Humor, au fost ambalate într-o ladă de aproximativ un metru cub și transportate ulterior la depozitul D.M.I. de la Otopeni, de unde au dispărut. Au mai rămas ca martori istorici doar câteva fragmente în laboratorul de chimie al Universității de Artă din București.

Un alt exemplu de distrugere a mărturiilor istorice pe care mi-l amintesc, este următorul: într-una din încăperile fostei Mânăstiri Văcărești, au fost aduse de la un depozit temporar al D.M.I. aflat la mânăstirea Radu Vodă, o serie de probe de mortare și cărămizi vechi provenite de la monumente istorice în curs de restaurare, adunate de-a lungul timpului și care urmau să constituie o veritabilă colecție. Cu ocazia demolării bisericii mânăstirii Văcărești, în mare grabă, fără a anunța pe nimeni, și aceste vestigii istorice au dispărut. Să fi fost de vină numai graba de a efectua demolarea ?

Am considerat necesară semnalarea acestor observații în speranța că asemenea cazuri nu se vor mai repeta.

În cele ce urmează vreau să vă relatez o curiozitate științifică, observată la două monumente istorice, nesemnalată până acum în literatura de specialitate.

În vara anului 1967 mă aflam pe șantierul cetății de pe insula Ada Kaleh, care urma să fie demolată în vederea construiri hidrocentralei de la Porțile de Fier. Atunci am avut prilejul să asist la demolarea unei bolți din zona porții Nr.1 (notat pe planul de demolare al cetății), șantierul arheologic fiind condus de arheologul Radu Heitel. Cu această ocazie am observat că într-o zonă cu zidărie masivă de cărămidă și mult mortar de var, exista o cantitate de mortar moale. Am luat un bulgăre din acel mortar (o probă) într-un borcan și la analiza efectuată la laborator am constatat că era o pastă de var necarbonatat. Este un caz rar întâlnit, favorizat de masivitatea bolții respective. Trecuseră aproape 250 ani de la construirea cetății. Proba o am încă și acum într-un borcan, însă, evident, s-a carbonatat.

Dar acesta nu este singurul caz întâlnit la noi. Cu prilejul demolării, în luna octombrie a anului 1985, a clopotniței de la intrarea în curtea Bisericii Domnești de la Curtea de Argeș, datată după toate probabilitățile din secolul al XVIII-lea[1] (șantier arheologic - prof. Nicușor Constantinescu) s-a găsit în zona bolții masive, de asemenea o cantitate de mortar de var moale, care s-a dovedit ulterior că era var pastă, necarbonatat. O probă din acest mortar a fost luată atunci de profesorul Dan Mohanu și se găsește și astăzi la Universitatea Națională de Arte din București.

Acest fenomen nu este unic. Profesorul Al. Steopoe amintește în cartea sa „Materiale de construcție”[2] două cazuri asemănătoare: unul la pilele podului de peste Someș de la Ilva Mică, demolate după 100 de ani, când mortarul din

---

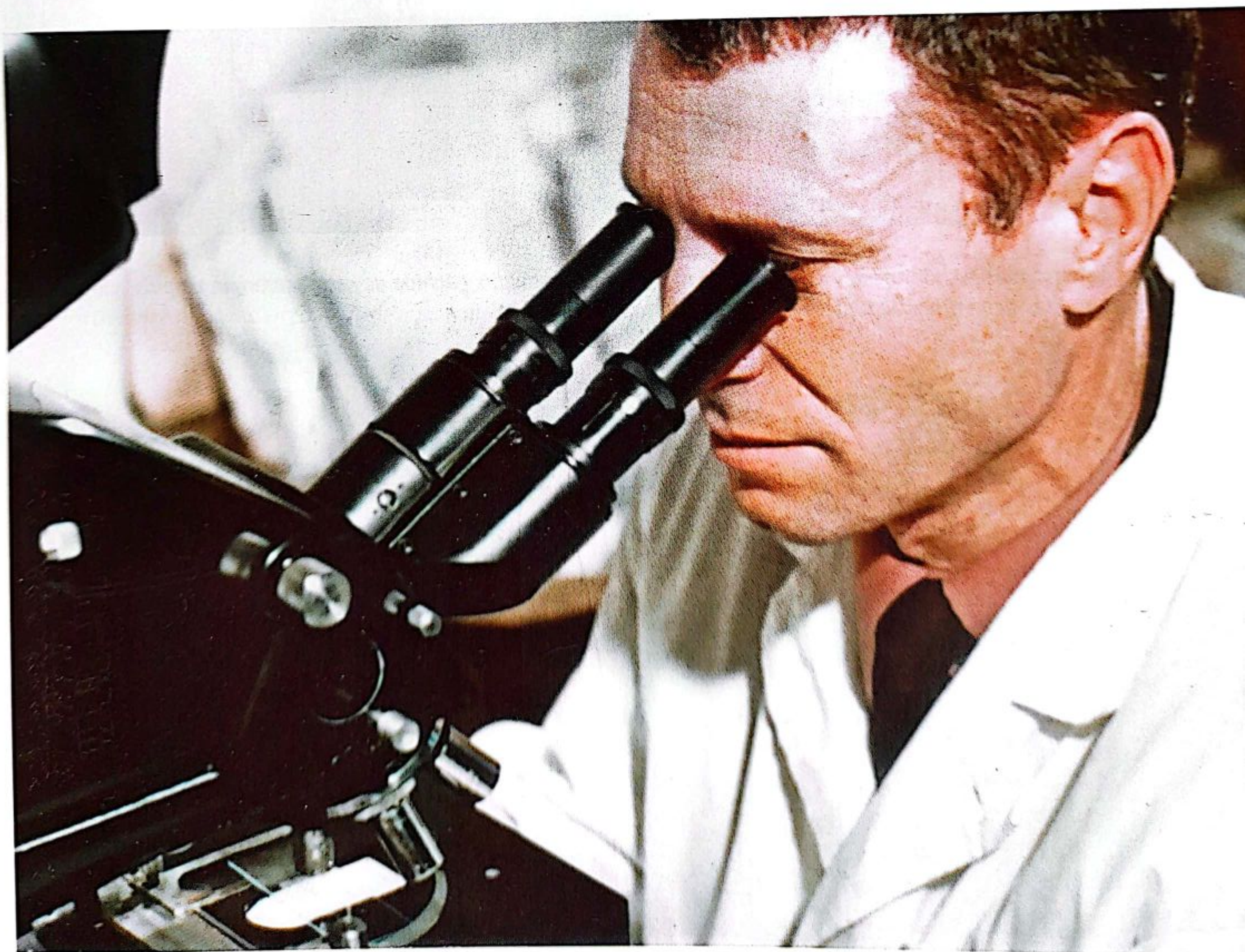
[1] Maria Ana Musicescu, Grigore Ionescu, Biserica Domnească din Curte de Argeș, Editura Meridiane, București 1967, p. 8

[2] Steopoe, Al., Materiale de Construcție, Editura Tehnică, București – 1964, p. 122.

interior era moale și altul asemănător, cu prilejul demolării vechilor fortificații ale orașului Viena, după 300 de ani de la construire. Explicația științifică a acestui fenomen o dă tot profesorul Steopoe. După acesta, carbonatarea mortarelor de var nu ar fi posibilă dacă mortarele nu și-ar mări porozitatea prin absorbția apei de către cărămizi, pentru a permite absorbția dioxidului de carbon din aer. Masivitatea bolților nu a permis acest lucru și mortarul din mijloc a rămas necarbonatat. Cantitatea de mortar necarbonatat nu a fost mare și nu a influențat rezistența bolții.

Cele câteva fapte negative consemnate sper să rămână în istoria conservării, ca exemple de neglijență, de ștergere (intenționată sau nu) a unor mărturii istorice ale culturii și civilizației noastre.

Ing. chimist Ioan Istudor,
examinarea probelor la microscop







Ing. chimist Ioan Istudor *prelevând probe; la mănăstirea Voroneț, cu echipa de restauratori, în timpul intervențiilor de restaurare a picturii murale exterioare 1983.*





Ing. chimist Ioan Istudor *cu prof. univ. dr. Dan Mohanu, pe șantierul de restaurare de la biserica Domnească din Curtea de Argeș; pe șantierul pilot de la mănăstirea Humor (1972) cu Laura Mora*

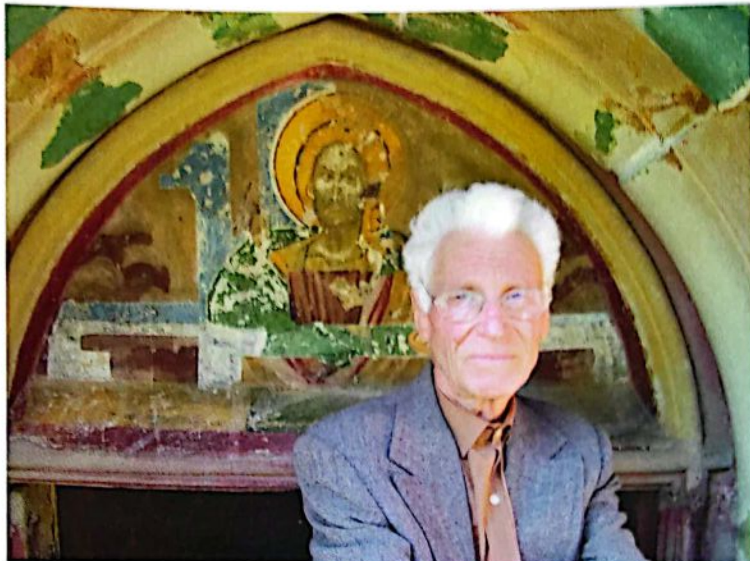
Ing. chimist Ioan Istudor *cu drd. Dana Postolache, drd. Ioan Darida, Dorin Handrea, Marius Rădulescu la șantierul de restaurare de la Ieud*

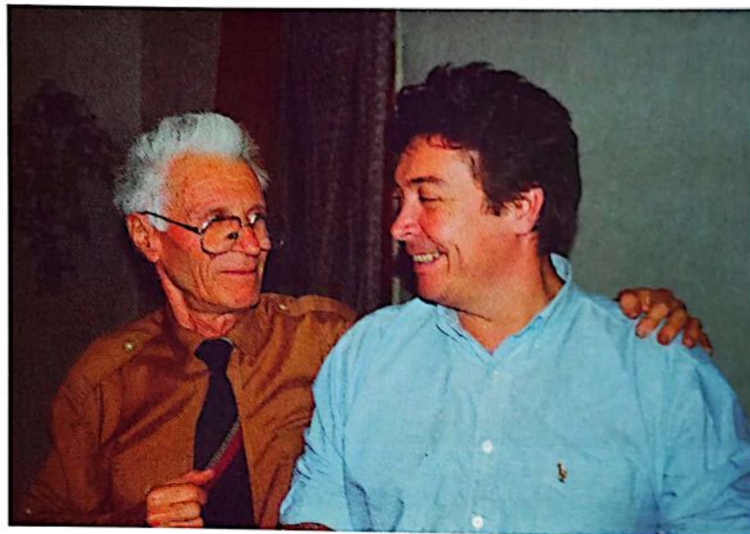


Ing. chimist Ioan Istudor *pe șantierul de restaurare de la biserica din Arbore;*

împreună cu prof. univ. dr. Oliviu Boldura;

pe șantierul de restaurare de la mănăstirea Brâncoveni, cu Anca Dină.



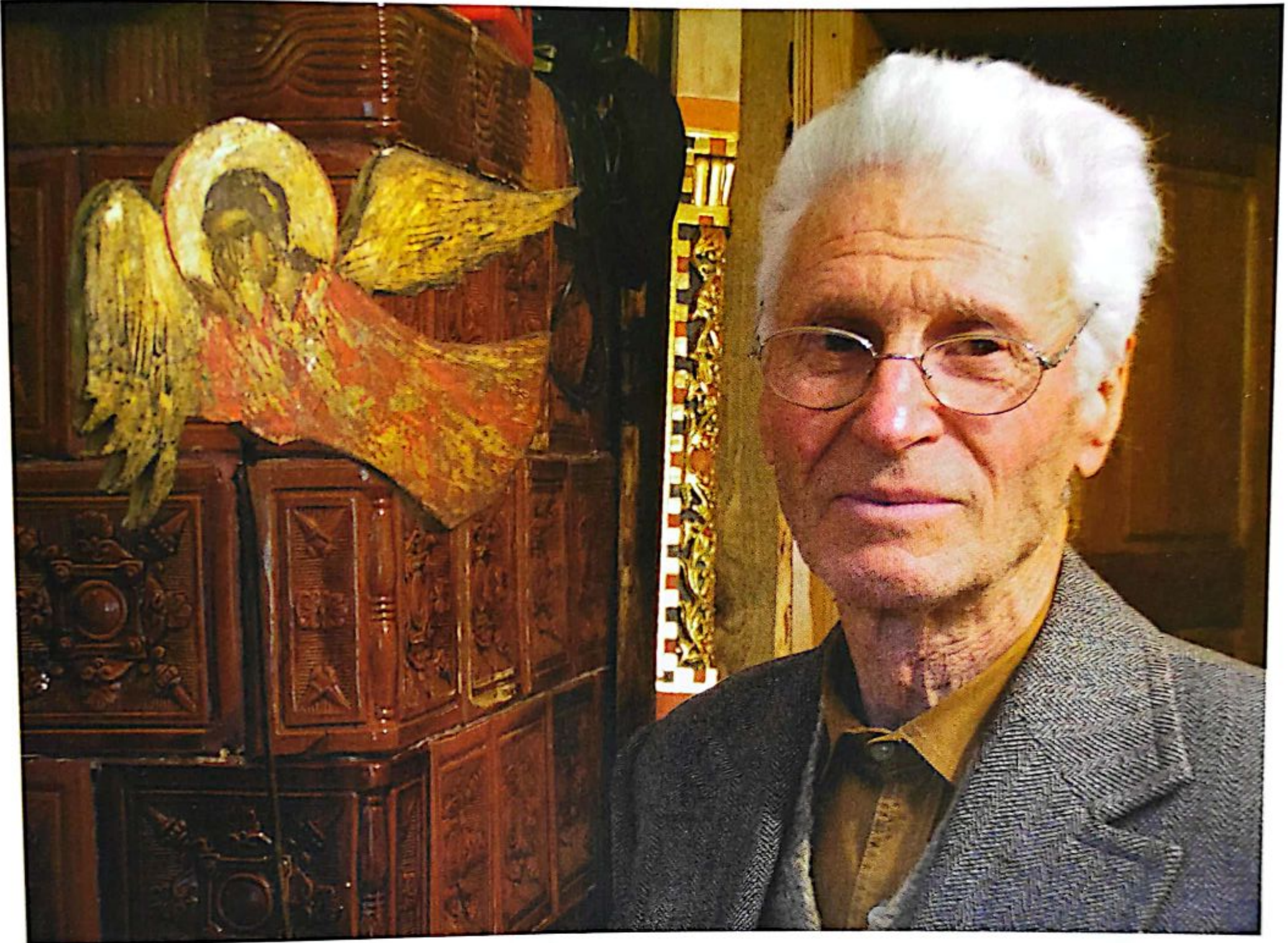








Ing. chimist Ioan Istudor *cu restauratori*



Ing. chimist Ioan Istudor *la mănăstirea Humor*

Anexe

Sistemul periodic al elementelor

1	I a	II a						^{1}H	^{2}He				III a	IV a	V a	VI a	VII a	VIII a
2	^{3}Li	^{4}Be											^{5}B	^{6}C	^{7}N	^{8}O	^{9}F	^{10}Ne
3	^{11}Na	^{12}Mg	III b	IV b	V b	VI b	VII b	VIII b			I b	II b	^{13}Al	^{14}Si	^{15}P	^{16}S	^{17}Cl	^{18}Ar
4	^{19}K	^{20}Ca	^{21}Sc	^{22}Ti	^{23}V	^{24}Cr	^{25}Mn	^{26}Fe	^{27}Co	^{28}Ni	^{29}Cu	^{30}Zn	^{31}Ga	^{32}Ge	^{33}As	^{34}Se	^{35}Br	^{36}Kr
5	^{37}Rb	^{38}Sr	^{39}Y	^{40}Zr	^{41}Nb	^{42}Mo	^{43}Tc	^{44}Ru	^{45}Rh	^{46}Pd	^{47}Ag	^{48}Cd	^{49}In	^{50}Sn	^{51}Sb	^{52}Te	^{53}I	^{54}Xe
6	^{55}Cs	^{56}Ba	^{57}La 58 - 71	^{72}Hf	^{73}Ta	^{74}W	^{75}Re	^{76}Os	^{77}Ir	^{78}Pt	^{79}Au	^{80}Hg	^{81}Tl	^{82}Pb	^{83}Bi	^{84}Po	^{85}At	^{86}Rn
7	^{87}Fr	^{88}Ra	^{89}Ac 93 - 103	^{104}Ku / Rf	^{105}Ns Ha													

LANTANIDE

^{58}Ce	^{59}Pr	^{60}Nd	^{61}Pm	^{62}Sm	^{63}Eu	^{64}Gd	^{65}Tb	^{66}Dy	^{67}Ho	^{68}Er	^{69}Tm	^{70}Yb	^{71}Lu

ACTINIDE

^{90}Th	^{91}Pa	^{92}U	^{93}Np	^{94}Pu	^{95}Am	^{96}Cm	^{97}Bk	^{98}Cf	^{99}Es	^{100}Fm	^{101}Md	^{102}No	^{103}Lr

Masele atomice relative ale elementelor

Nr. atomic	Element	Simbol	Masa atomică	Nr. atomic	Element	Simbol	Masa atomică
1	Hidrogen	H	1,00797	53	Iod	I	126,9044
2	Heliu	He	4,0026	54	Xenon	Xe	131,30
3	Litiu	Li	6,393	55	Cesiu	Cs	132,905
4	Beriliu	Be	9,0122	56	Bariu	Ba	137,34
5	Bor	B	10,811	57	Lantan	La	138,91
6	Carbon	C	12,01115	58	Ceriu	Ce	140,12
7	Azot	N	14,0067	59	Praseodim	Pr	140,907
8	Oxigen	O	15,994	60	Neodim	Nd	144,24
9	Fluor	F	18,9984	61	Prometiu	Pm	(145)
10	Neon	Ne	20,183	62	Samariu	Sm	150,35
11	Sodiu	Na	22,9898	63	Europiu	Eu	151,96
12	Magneziu	Mg	24,312	64	Gadoliniu	Gd	157,25
13	Aluminiu	Al	26,9815	65	Terbiu	Tb	158,924
14	Siliciu	Si	28,086	66	Disprosiu	Dy	162,50
15	Fosfor	P	30,9738	67	Holmiu	Ho	164,93
16	Sulf	S	32,064	68	Erbiu	Er	167,26
17	Clor	Cl	35,453	69	Tuliu	Tm	168,934
18	Argon	Ar	39,948	70	Yterbiu	Yb	173,04
19	Potasiu	K	39,102	71	Luteţiu	Lu	174,97
20	Calciu	Ca	40,08	72	Hafniu	Hf	178,49
21	Scandiu	Sc	44,956	73	Tantal	Ta	180,948
22	Titan	Ti	47,90	74	Wolfram	W	183,85
23	Vanadiu	V	50,942	75	Reniu	Re	186,20
24	Crom	Cr	51,996	76	Osmiu	Os	190,20
25	Mangan	Mn	54,9380	77	Iridiu	Ir	192,20
26	Fier	Fe	55,847	78	Platina	Pt	195,09
27	Cobalt	Co	58,9332	79	Aur	Au	196,967
28	Nichel	Ni	58,71	80	Mercur	Hg	200,59
29	Cupru	Cu	63,54	81	Taliu	Tl	204,37
30	Zinc	Zn	65,37	82	Plumb	Pb	207,19
31	Galiu	Ga	69,72	83	Bismut	Bi	208,98
32	Germaniu	Ge	72,59	84	Poloniu	Po	(210)
33	Arsen	As	74,9216	85	Astatiniu	At	(210)
34	Seleniu	Se	78,96	86	Radon	Rn	(222)
35	Brom	Br	79,909	87	Franciu	Fr	(223)
36	Kripton	Kr	83,80	88	Radiu	Ra	(226)
37	Rubidiu	Rb	85,47	89	Actiniu	Ac	(227)
38	Stronţiu	Sr	87,62	90	Toriu	Th	232,038
39	Ytriu	Y	88,905	91	Protactiniu	Pa	(231)
40	Zirconiu	Zr	91,22	92	Uraniu	U	238,03
41	Niobiu	Nb	92,906	93	Neptuniu	Np	(237)
42	Molibden	Mo	95,94	94	Plutoniu	Pu	(242)
43	Tehneţiu	Tc	(99)	95	Americiu	Am	(243)
44	Ruteniu	Ru	101,07	96	Curiu	Cm	(247)
45	Rodiu	Rh	102,905	97	Berkeliu	Bk	(249)
46	Paladiu	Pd	106,4	98	Californiu	Cf	(251)
47	Argint	Ag	107,87	99	Einsteiniu	Es	(254)
48	Cadmiu	Cd	112,40	100	Fermiu	Fm	(253)
49	Indiu	In	114,82	101	Mendeleeviu	Md	(256)
50	Staniu	Sn	118,69	102	Nobeliu	No	(255)
51	Antimoniu	Ab	121,75	103	Lawrenciu	Lw	(255)
52	Telur	Te	127,60				

Parametri de solubilitate ai unor solvenți folosiți în restaurarea picturilor

(după Journal of Paint Technology, vol. 40, nr. 516, January 1968, p. 20)

Nr. crt.	Substanța	NP	P	H
1	Alcool metilic	31	23	46
2	Alcool etilic	36	19	45
3	Alcool n propilic	40	16	44
4	Etil celosolv	43	20	37
5	Metilcelosolv	39	20	39
6	Dioxan	58	28	14
7	Acetona	50	37	13
8	Ciclohexanonă	56	22	22
9	Dimetilformamidă	41	32	27
10	Morfolină	53	21	26
11	Piridină	56	22	22
12	Ciclohexilamină	63	15	22
13	Cloroform	67	10	23
14	Tricloretan 1,1,1	68	17	15
15	Benzen	76	7	17
16	Toluen	78	6	16
17	Xilen	82	6	12
18	Apă	19	22	58
19	Acid acetic	40	19	41

Calculul parametrilor de solubilitate pentru un amestec de solvenți

Vom considera exemplul următor: calcularea parametrilor de solubilitate pentru un amestec de solvenți folosit uneori pentru înlăturarea peliculei vechi de culori în ulei de pe frescă. Amestecul propus este format din toluen (40%), alcool (30%) și acetonă (30%).

Parametri de solubilitate ai solvenților aleși sunt următorii (vezi anexa 3):

Nr. crt.	Substanța	NP	P	H
1	Toluen	78	6	16
2	Alcool etilic	36	19	45
3	Acetonă	50	37	13

Ei sunt notați în diagrama triunghulară din anexa 5.

Pentru amestecul propus se recalculează valorile parametrilor ținând seama de concentrația solvenților în amestec:

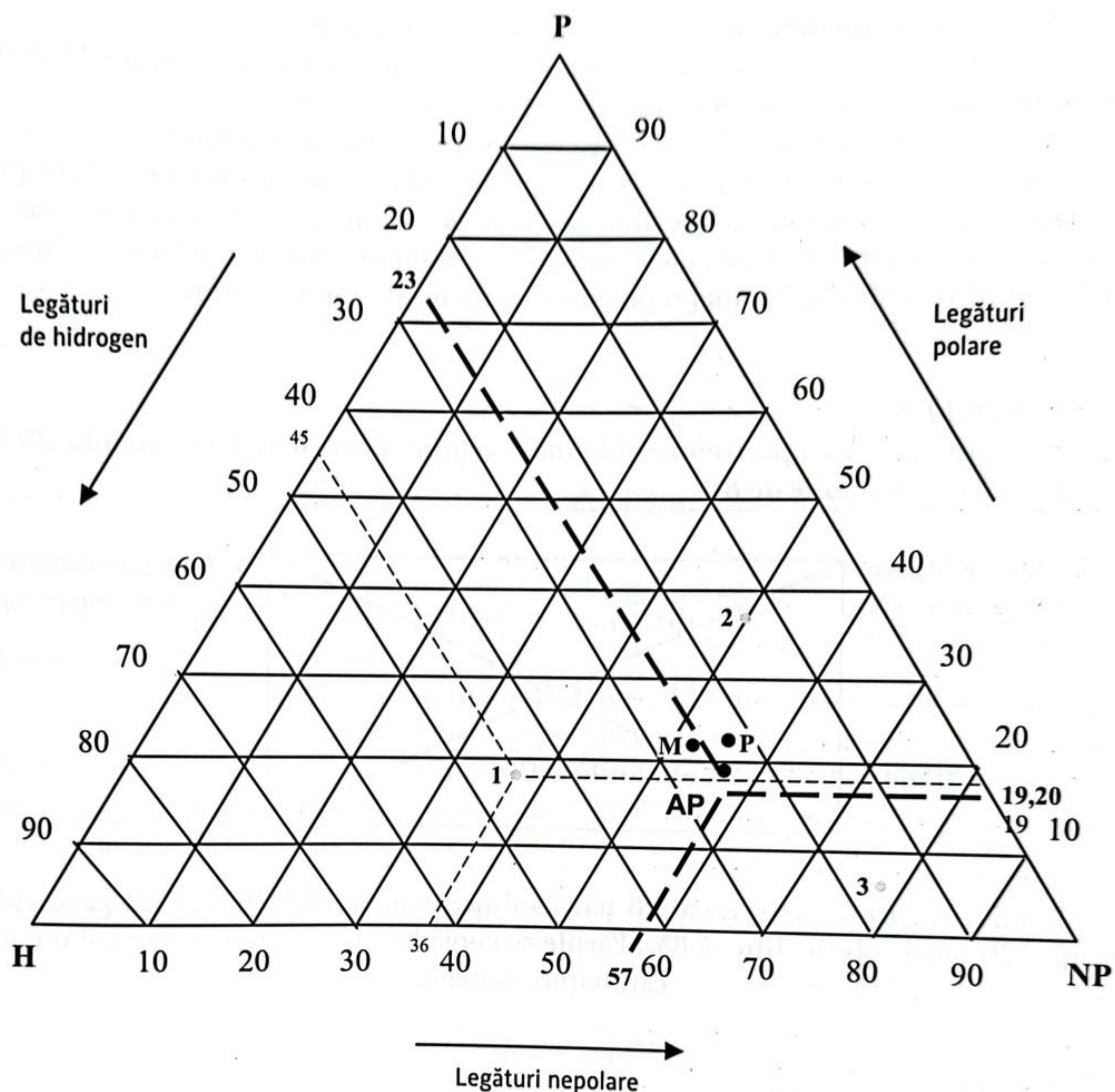
Nr. crt.	Substanța	NP	P	H
1	Toluen	78 x 40 /100	6 x 40 / 100	16 x 40 / 100
2	Alcool etilic	36 x 30 /100	19 x 30 /100	45 x 30 /100
3	Acetonă	50 x 30 /100	37 x 30 /100	13 x 30 /100

se obține:

Nr. crt.	Substanța	NP	P	H
1	Toluen	31,20	2,40	6,40
2	Alcool etilic	10,80	5,70	13,50
3	Acetonă	15,00	11,10	3,90
Parametrii amestecului		57,00	19,20	23,80

Parametrii amestecului sunt: NP = 57, P = 19,2, H = 23,8 și se situează în aria de solubilitate pentru pelicule vechi de ulei determinată experimental (în apropierea piridinei și morfolinei, solvenți cunoscuți cu acțiune puternică asupra peliculelor vechi de ulei, dar care prezintă dezavantajul unei mari toxicități).

Diagrama ternară
a parametrilor de solubilitate a solvenților



Legendă:

1	Alcool etilic (36,19,45)
2	Acetonă (50,37,13)
3	Toluen (78, 6, 16)
AP	Amestecul propus (57, 19.2, 23)
M	Morfolina (53, 21, 26)
P	Piridina (56, 22, 22)

Calculul amestecurilor de soluții și solvenți

Una dintre metodele rapide de calcul pentru prepararea soluţiilor este metoda grafică. Aplicarea acestei metode presupune următorii paşi:

1. Se desenează un dreptunghi şi se trasează diagonalele lui.

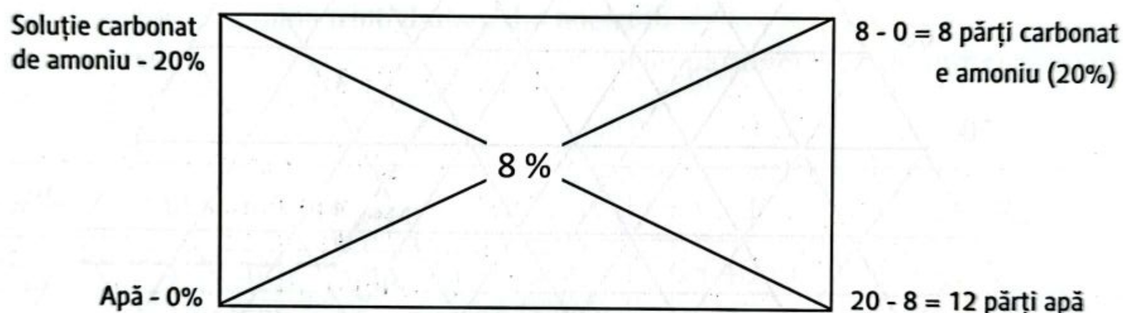
2. În colţurile din stânga se scriu concentraţiile soluţiilor iniţiale. În cazul diluării soluţiilor cu apă, într-unul din colţurile din stânga se trece cifra 0.

3. La intersecţia diagonalelor se scrie concentraţia soluţiei de preparat.

4. În colţurile din dreapta se scriu cifrele rezultate din scăderea celor de pe diagonală (cea mai mică valoare din cea mai mare valoare). Aceasta reprezintă cantităţile de soluţii ce trebuie amestecate pentru a obţine concentraţia dorită. Suma cifrelor din colţurile din dreapta reprezintă cantitatea de soluţie obţinută.

Exemplul 1

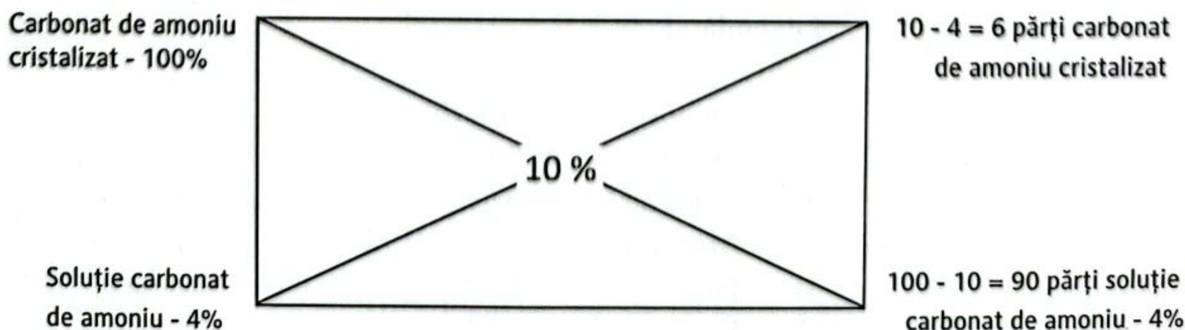
Cu ce cantitate de apă trebuie diluată o soluție de carbonat de amoniu 20% pentru a obține o soluție de 8%



Concluzie: prin amestecarea a **8 părți soluție concentrată 20%** cu **12 părți apă** rezultă **20 părți soluție diluată 8%**. Părțile se consideră în greutate sau în volum, în funcție de modul de exprimare a cantităților inițiale.

Exemplul 2

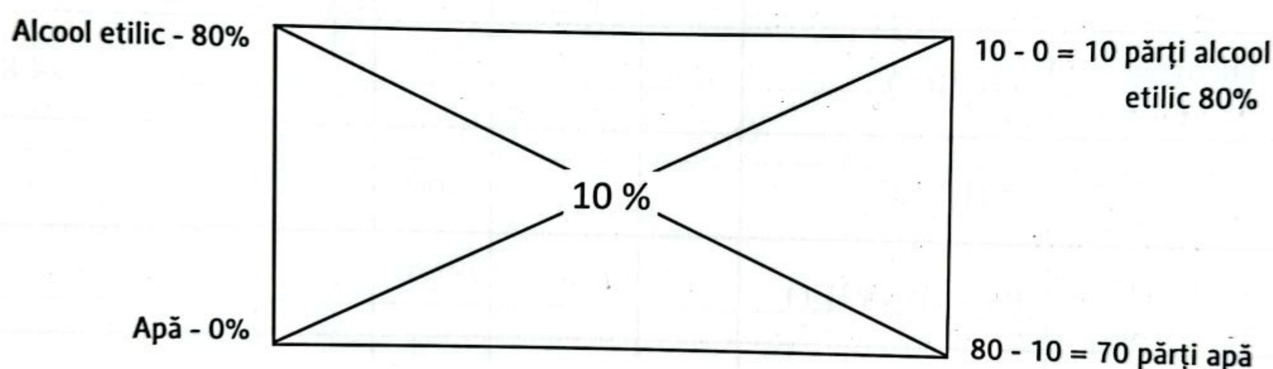
Ce cantitate de carbonat de amoniu cristalizat trebuie adăugat la o soluție de carbonat de amoniu 4% pentru a obține o soluție cu concentrația 10%?



Concluzie: prin amestecarea a **6 părți carbonat de amoniu cristalizat** cu **90 părți soluție de carbonat de amoniu 4%** rezultă **96 părți soluție de carbonat de amoniu diluată 10%**. Părțile se consideră în greutate sau în volum, în funcție de modul de exprimare a cantităților inițiale.

Exemplul 3

Cu ce cantitate de apă trebuie diluat alcoolul etilic cu concentrația de 80% pentru a obține o soluție de alcool cu concentrația de 10%?



Concluzie: prin amestecarea a **10 părți alcool etilic 80%** cu **70 părți apă** rezultă **80 părți soluție alcool etilic 10%**.

Astfel, pentru a obține o cantitate de 1 litru (de exemplu) se va aplica regula matematică de 3 simple. Dacă pentru a obține 80 părți soluție alcool 10% sunt necesare 10 părți alcool 80%, pentru a obține 1000 ml soluție alcool 10% trebuie 1.000 x 10 / 80 = 125 ml alcool etilic 80%. Restul până la 1.000 ml reprezintă cantitatea de apă ce trebuie adăugată (875 ml).

Solubilitățile în apă ale unor substanțe folosite în restaurare

Substanța	Formula chimică	Solubilitatea în grame de substanță anhidră conținută în 100 grame apă, la diferite temperaturi						
		0 °C	10 °C	15 °C	18 °C	20 °C	25 °C	30 °C
Dicarbonat de amoniu	NH_4HCO_3	11,9	16,1	–	–	21,7	24,8	–
Carbonat de amoniu	$(NH_4)_2CO_3$	–	–	100	–	–	–	–
Hidroxid de bariu	$Ba(OH)_2 \cdot 8\ H_2O$	–	–	–	–	3,48	–	–
Dicarbonat de calciu	$Ca(HCO_3)_2$	–	0,11	–	–	–	–	–
Carbonat de calciu	$CaCO_3$	–	–	–	$1{,}3...3{,}5 \cdot 10^{-3}$	–	–	–
Hidroxid de calciu	$Ca(OH)_2$	–	0,125		–	0,118	0,113	0,109
Sulfat de calciu	$CaSO_4 \cdot 2\ H_2O$	–	0,1925	–	–	0,2036	0,208	–
	$CaSO_4 \cdot 0{,}5\ H_2O$	–	–	–		0,885	–	0,73
Dicarbonat de sodiu	$NaHCO_3$	–	8,2	–	–	9,57	10,36	–
Tetraborat de sodiu (borax)	$Na_2B_4O_7 \cdot 10\ H_2O$	–	1,62	–	–	2,52	3,16	–
Benzoat de sodiu	C_6H_5COONa	62,8	–	–	–	–	–	–
Salicilat de sodiu	$C_6H_5(OH)COONa \cdot 6\ H_2O$	–	45,1	–	–	103,2	–	–
Sulfat de cupru	$CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$	–	–	–	–	20,9	22,8	–
Oxalat de amoniu	$(NH_4)_2(COO)_2 \cdot H_2O$	2,5	3,1	–	–	4,4	–	5,9

Săruri întâlnite mai frecvent în eflorescențele de pe picturile murale

Numele sării	Compoziția chimică	Solubilitatea (g/l)
Calcit	$CaCO_3$	0,014
Magnesit	$MgCO_3$	1,1 (cu CO_2)
Hidromagnesit	$Mg[OH(CO_3)_2]_2 \cdot 4H_2O$	0,4
Nesquahenit	$MgCO_3 \cdot 3\,H_2O$	1,2
Gips	$CaSO_2 \cdot 2\,H_2O$	2,0
Arcanit	K_2SO_4	111
Mirabilit	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	191
Natrit	$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	216
Nitrocalit	KNO_3	311
Silvin	KCl	343
Epsomit	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	356
Halit	NaCl	358
Nitromagnesit	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	705
Nitronatrit	$NaNO_3$	880
Nitrocalcit	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	1270

Extras din „Iconografia. Arta de a zugrăvi biserici şi icoane bisericeşti”

după un manuscris publicat în 1891 de adormitul întru fericire episcopul Ghenadie al Râmnicului Noului Severin, Bucureşti, Tipografia Cărţilor Bisericeşti, 1903

Aicea scrisei numirea văpselelor zugrăviei şi preţul lor

	Ocaua	*Lei*	*Par.*
Blaivais, făioară rumîneşte, de cel urdiner	„	3	20
Şafăr vais, făioară mai bună, a doua mână	„	4	–
Blaivais vineţianeş, fain, a treia mână	„	5	20
Ohră galbenă, ce-i dice: umbră deşchisă	„	2	20
Geiben raus, o văpselă portocalie, galbenă, puţin închisă	„	–	–
Cron raus,văpsélă galbenă, puţin închisă	„	–	–
Şişghelb, văpséla acéstă e galbenă deşchsă	„	–	–
Neapolghelb, iar văpsea galbenă deşchisă	„	–	–
Aur pigment, o văpsélă galbenă, din pétră sticlosă	„	–	–
Umbră închisă, sau Ohră închisă	„	–	–
Ţinober, pétra acésta e mai fain	„	50	20
Chinovar, acésta e văpsea roşie, pisată	„	4	–
Coslerer erde, acésta e lac, carmin cel mai fain	„	1000	–
Carmil, o văpsea vişinie, fain pre supt acésta	„	–	–
Lacă , o văpsélă vişinie închisă	„	–	–
Lacă ovreéscă, bucăţi ca glonţul rotund urdiner	„	–	–
Ghiul bahar, o văpsélă din ţara turcéscă, roşu închis	„	–	–
Chilermeniu, subţire, englirod, fain	„	–	–
Chilermeniu, bulgăre	„	–	–
Minău, văpsélă roşie, urdineră	„	–	–
Vol, acéstă văpsélă pun poleitorii în poliment	„	–	–
Naigrin, acésta e văpsea verde , se vinde cu topul	Topul	9	–
Holerder grin, asemenea verde mai închis	Topul	10	–
Grispan, acéstă văpseală o dai peste aur şi peste argint	Ocaua	–	–
Gumigut, acésta văpsea dându-o pre faţa albă, o face de aur	„	–	–
Berhi blau, o văpsea albastră nemţéscă	„	–	–

•Textul este reprodus cu ortografia ediţiei din anul 1903

Berlină narblau, o văpsea închisă, cu făioară faci albastru	„	–	–
Cazblau, văpsélă albastră de case	„	–	–
Chinăros, cernélă de fum, de mestécăn, cójă arsă	„	–	–
Cernélă de os ars în ólă astupată, în cuptor băgată	„	–	–
Cernélă de óse de persică, arse asemenea și pisale	„	–	–
Cernélă de nuci arse asemenea și pisate	„	–	–
Șiar, pétră verde , cu făioară se lucréză	„	–	–
Naigrin, amestecă cu berlinĕr blau, verde face închis	„	–	–
Naigrin de top, cu cernélă faci verde mai închis	„	–	–
Cronghelb, cu berlinĕr blau, faci verde și deschis și închis	„	–	–

Extras din „Iconografia. Arta de a zugrăvi biserici și icoane bisericești"

după un manuscris publicat în 1891 de adormitul întru fericire episcopul Ghenadie al Râmnicului Noului Severin, București, Tipografia Cărților Bisericești, 1903

Numirea văpselelor celor ce rabdă, puindu-se pre tencuiala verde sau próspătă

Var crud uscat și pisat, în loc de făióră.
Var de tencuială veche, pisat, asemenea în loc de făioară.
Ohră galbenă subțire.
Ohră închisă, ce-'i dic umbră, bulgăr.
Chilermeniu mărunt, pisat, turcesc; acesta e pentru strefuri.
Chilermeniu bulgăre, mai gros; cu acesta lucrezi la tóte.
Chinovar pisat, din pétra sticlósă, sau pisat, de târg.
Minău, din plumb făcut.
Ghiulbahar, acesta e adus de unde zidi Dumnedeu pre Adam.
Prasină muscăléscă, verde curată.
Cernélă de cărbuni de lemn de stejar.
Cernélă de lemn de viță de vie, arsă și pisată.
Cernélă de nuci arsă și pisată pre lespede bine
Cernélă de fum, de cóje de mestécăn, adecă chinoros de târg.
Cernélă de óse de pesecă, arse și pisate bine.

•Textul este reprodus cu ortografia ediției din anul 1903

Extras din „Iconografia. Arta de a zugrăvi biserici și icoane bisericești"

după un manuscris publicat în 1891 de adormitul întru fericire episcopul Ghenadie al Râmnicului Noului Severin, București, Tipografia Cărților Bisericești, 1903*

Amestecătura văpselelor zidului próspăt

Lināu de câmpuri	*Cernélă de stejar, cu var uscat la sóre.*
Lināu deschis	*Cerneală de viță, cu aelaș var mai mult var decât cernélă*
Minău deschis	*Minău puțin și de acelaș var mai mult,*
Minău de chinovar	*Chinovar mai puțin și de acelaşi var mai mult-*
Colur deschis	*Chilermeniu bulgăre, puțin, și de acelaș var mai mult.*
Colur închis	*Chjlermeniu bulgăre, și var pre îndóuè unul cât altul.*
Prașină deșchisă	*Prașină și var, una cât alta pre îndóuè.*
Prașină firéscă	*Acésta se dă la haine, și cu cea deschisă pui blicuri.*
Mavra amestecată	*Prasină și cernélă de nuci amestecată.*
Mavra închisă	*Prasină și cernélă mai multă decât prașina.*
Liliachiu deschis	*Colour deschis cu cernélă puțină de persecă.*
Liliachiu închis	*Colur închis, cu cernélă mai multă să bată mai mult roșcat*

Într'aceste mai sus numite, amestecături de văpsele, să te păzești să pui var de tencuială veche, sau chilermeniu mărunt turcesc, sau cernélă de târg chinoros, că nu-ți va merge lucru bine.

*Textul este reprodus cu ortografia ediției din anul 1903

Bibliografie

Anastasiu, S., Jelescu, E., *Detergenți și alți agenți de suprafață*, Editura Tehnică, București, 1968

Arnold, A., *Salt Weathering*, în Regional Conservation Workshop on Western European Medieval Wall Paintings, 1995, ICCROM / Romanian Ministery of Culture / ICOMOS (Germany)

Arnold, A., and Zehnder K., *Monitoring Wall Paintings Affected by Soluble Salts*, în The Conservation of Wall Paintings, Procedings of a Symposium Organised by the Courzauld Institute of Art and the Getty Consevation Institute, London , July 13-16, 1987

Banik, G., *Green cooper pigments and their alteration in manuscripts or works of graphic art*, în Colloque International du CNRS, Pigments et Colorants de l'Abntiquite et du Moyen Age, Editions du CNRS, Paris 1990

Barbet, A., *L'emploi des couleurs dans la peinture murale romaine antique*, în Colloque International du CNRS, Pigments et Colorant de l'Antiquité et du Moyen Age, Edition du CNRS, Paris,1990

Bazzi, M., *Abecedario Pittorico*, Longanesi & C. Milano, 1956

Benzi, P., *La pellicolo pittoria nella pittura murale în Italia, materiali e tecnice esecutive dall Alto Medievo al XIX seccole*, în Le Pitture murali (tecniche, problemi, consevatione). A cura di Cristina Danti, Mauro Mateini, Arcangelo Moles – Centro Di

Beral, E., **Zapan**, M., *Chimie Anorganică*, Ediția a IV-a, Editura Tehnică, București, 1977

Blaga, A., **Robu**, C., *Tehnologia acoperirilor organice*, vol. I, Editura Tehnică, București, 1981

Blokx, J., *Compendium*, Imprimerie J.E. Buschmann, Anvers, 1920

Boldura, O., *Pictura Murală din Nordul Moldovei, Modificări Estetice și Restaurare*, Editura Accent Print, Suceava, 2007

Botticelli, G., Danti, C., Giovavannoni, S., *Twenty Years of Barium Application on Mural Painting. Methodology of Application*, în ICOM Committee for Conservation, The 7th Triennial Meeting, Copenhagen, 10 - 14 September, 1984

Cennini, C., *Tratat de Pictură*, Editura Meridiane, București, 1977

Champetier, G., Rabate, H., Rabate, J. L., *Chimie des Peintures, Vernis et Pigments*, Dunod, Paris 1961

Chioreanu, A., și colaboratori, *Mic Dicționar Enciclopedic*, Editura Științifică și Enciclopedică, București, 1978

Cremonesi, P., *L'uso degli enzimi nella pulitura di opere policrome*, Il Prato, Padova

Delamare, F., Delamare, L., Guineau, B., Odin, G.-S., *Couleur, nature et origine des pigments vert employés en peinture murale gallo-romaine*, în Pigments et Colorants de l'Antiquité et du Moyen Age, Colloque Intenational du CNRS, Editions du CNRS, Paris 1990

De Witte, E., *Resin in Conservation*, Introduction on their Proceding of the Symposion, Edinburg, 1982

De Witte, E., *Polyvinil Alccohol, Some Theoretical and Practical Informations for Restorers*, în Bulletin du l'Institut Royal du Patrimoine Artistique, Bruxxeles, 16, 1976 / 1977, p 120 –123

Dionisie din Furna, *Carte de pictură*, Editura Meridiane, București, 1979

Döerner, M., *The Materials of the Artist and their Use in Painting*, Harcout, Brass and Company, New York, 1934

Evans, W. C., *Trease and Evans' Farmacognosy*, W. B. Saunders Company Ltd. London, 1996

Fuchs R., Oltrogge D., *Utillisation d'un livre de modelés pour la reconstitution de la peinture de manusscrits*, în Pigments et Colorants de l'antiquité et du Moyen Age, Ėdition CNRS 1990

Gettens, J.R., Staut, I.G., *Painting Materials, a short Encyclopaedia*, D. Van Nostrand Company Inc., New York, 1942

Ghenadie, *Iconografia. Arta de a zugrăvi biserici și icoane bisericești*, Tipografia Cărților Bisericești, București, 1903

Ghimicescu, G., Hîncu, I., *Chimia și controlul poluării apei*, Ed. Tehnică, București, 1974

Giorgi, R., Dei, L., Baglioni, P., *A New Method for Consolidating Wall Paintings Based on Dispersions of Lime in Alcohol*, Studies in Conservation 45 (2000) 154 – 161

Goina, T., Constantinescu, E., Ciulei, I., Racz, G., Grigorescu, E., Petcu, P., *Farmacognozie*, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1967

Grindea, L. M., *Tehnologia vopsirii și imprimării textilelor*, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1968

Harley, R. D., *Artists' Pigments*, Butterworths, London, 1970

Havel, M., *Tehnica tabloului*, Editura Meridiane, București, 1980

Horie, C. V., *Materials for Conservation*, Butterworths, London

Ianovici, V., Stiopol V., Constantinescu, E., *Mineralogie*, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1979

Ianu, A., *Chimie anorganică*, vol. I, Ediția a II-a, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1963

Ionescu, D. T., *Schimbători de ioni*, Editura Tehnică, București, 1961

Ionescu, D.T., Constantinescu, Ș., Marcoci, G., Moțoc, M., Petre, I., *Analiza apelor*, Editura Tehnică, București, 1969

Istudor, I., *Un fenomen de denaturare a culorilor în pictura murală de la Voroneț*, în Revista Muzeelor, II, nr 1,1965, pag. 65 - 66

Istudor, I., *Alteration de la couleur observées sur les peintures murales des eglises de Bucovine* în „Colloque sur la Conservation et la Restauration des peintures murales, Suceava, Roumanie, juillet 1977", pag. 21 - 25

Istudor, I., *Studiul tehnic al picturilor murale* din „Repertoriul picturilor murale medievale din România"(sec XIV - 1450) în „Pagini de veche artă românească" coordonator Vasile Drăguț, vol. 5, pag. 19 - 32

Istudor, I., *Stratigraphische und Chemische Anlyse der muster von Wandmalereien aus der Scythia Minor* în vol. Pontica (XXXII), Muzeul de Istorie Națională și Arheologie Constanța, 1999, pag. 9 - 11

Istudor, I., *Considerații tehnice asupra unor picturi murale din România (epocile antică, medievală și modernă)*, în Revista Monumentelor Istorice, anul XXXII, nr 1, 2001 - 2003, pag. 76 - 100

Istudor, I., Ciobanu, Ghe., *Dispersii de caseinat de calciu folosite în conservarea picturilor murale în frescă și tempera*, în Cercetări de conservare și restaurare 2, Muzeul Național de Istorie, București, 1982, pag. 127

Istudor, I.,. Lazăr I., Ioniță, I., Dumitru,L., *Unele considerații asupra fenomenului de eflorescență a picturilor murale*, în Buletinul Monumentelor istorice, nr.2, 1982, pag. 12-14

Istudor, I., Roșu, G., *Un fenomen de alterare a pigmentului roșu cinabru în pictura murală a bisericii mânăstirii Sucevița*, Sesiunea Națională de Conservare-Restaurare, Muzeul Țăranului Român, noiembrie 2001

Istudor, V., *Farmacognozie, Fitochimie, Fitoterapie*, vol II, Editura Medicală, București, 2001

Iung, V. N., *Bazele Tehnologiei Lianților*, Editura de Stat pentru Arhitectură și Construcții, București, 1954

Jones, H. E., *The Effect of Aging and Re-forming on the Case of Solubility of Certain Resins*, în Thmson G., Recent advances in conservation, Butterworts, London, 1963, pag. 79 - 83

Keisch, B., *Secret of the Past, Nuclear Energy Application in Art and Archeology*, US Atomic Energy Commision Office of Information Service, 1972

Langlais, X., *La tehnique de la peinture á l'huile*, Flamarion, Paris, 1959

Lanterna, G., Mairani, A., Matteini, M., Rizzi, M., Scuto, S.,Vincenzi, F., Zannini, P., *Mineral Inorganic Treatment for the Conservation of Calcareous Artefacts*, în Proceedings of the 9th International Congress on deterioration and conservation of stone, Venice, June 19 - 24, 2000

Lazăr, I, *Investigations on the presence and role of bacteria în deteriorated zones of Cozia monastery painting*, în Revue Roumaine de Biologie, tome 16, 1971, nr.6 pag. 437-444.

Lăzărescu, L., *Pictura în ulei*, Editura Signal Plus, Deva, 1996

Martin, E., Duval, R. A., *Les deux variétés de jaune de plomb et d étain, Etude cronologique*, în Studies in Conservation, 35 (1990) pag. 117

Masschelein-Kleiner, L., *Les solvants*, Cours de Conservation 2, Bruxelles, 1981

Masschelein-Kleiner, L.,*Liants, vernis et adhésifs anciens*, Cours de Conservation 1, Bruxelles, 1978

Mastacan, G., *Cristale Minerale, roci*, Editura Științifică, București, 1967

Matteini, M., *Il metodo del bario nel restauro degli affreschi*, în Critica D'Arte, fascicola 166-168, luglio Dicembrie 1979.

Matteini, M., Moles, A., *La chimica nel restauro*, Nardini Editore, Firenze, 1989

Matteini, M., Moles, A., Giovannoni, S., *Un sistema protetivo minerale per le pitture murali a base di calcio ossalato: proposta di un metodo e verifiche analitiche*, în O.P.D.- Rivista dell Opificio delle Pietre Dure e Laboratori di Restaura di Firenze, 6, 1994, Centro Di

Merticaru, C., Istudor, I., Câmpeanu, Ghe., *Investigations Concern the Outdoor Wall Painting on the 16th Cetury Monasteries from Bucovina, Romania,* art '05 - 8th International Conference on "Nondestructive Investigations and Microanalysis for the Diagnostics and Conservation of the Cultural and Environmental Heritage", Leccce (Italy), May 15th - 19th, 2005

Mora, P., Mora, L., Philippot, P., *Conservarea picturilor murale,* Editura Meridiane, București, 1986

Moraru, D., Dimitriu-Vâlcea, E., *Umezeala în construcții și combaterea ei,* Editura Tehnică, București, 1969

Nedey, G., *Peintures et Vernis,* Presses Universitaires de France, Paris, 1969

Nenițescu, C. D., *Chimie generală,* Ediția a II-a, Editura Tehnică, București, 1968

Nenițescu, C. D., *Tratat elementar de chimie organică,* volumul I, Ediția a IV-a, Editura Tehnică, București, 1956

Nenițescu, C. D., *Tratat elementar de chimie organică,* volumul II, Ediția a IV-a, Editura Tehnică, București, 1958

Oltean, D., *Tehnologia plastifianților esteri,* Editura tehnică, București, 1980

Pamfile, T., Lupescu, M., *Cromatica poporului român,* Librăriile Socec et Comp. și C. Sfetea, București, 1914

Petrescu, C., *L'art de la fresque,* Le Franc, Paris, 1932

Phenix, A., Burnstock, A., *The Removal of Surface Dirt on Paintings with Cheleting Agents,* în The Conservator, 16, 1992

Philippot, P., *La notion de la patine et le netoyage des peintures,* Institut Royal du Patrimoine Artistique, Bulletin IX, 1986, pag. 138 - 143

Previde Massara, E., Perego, G., *Study of the Colourings of the St. Peter's Façade (Vatican),* în Proceedings of the 9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Venice, June 19 - 24, 2000

Santamaria, U., Moioli, P., Seccanni, C., *Some Remarks on Lead-Thin Yellow and Naples Yellow,* în Art et Chimie, la Couleur, 1-er Congres International Art et Chimie, Paris 16 September 1998, Actes du Congres, CNRS Edition

Scipioni, A., *L'azione dei componenti d'atmosfera sui materiali di valore artistico,* International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Venice, 1968

Sease, E., *The Case Against Using Soluble Nylon in Conservation Works,* Studies in Conservation, 26 (1981)

Slánschy, B., *Technika Malby, Průzkum A Restaurování Obrazû,* Státni Nakladatelstvi Krásné Literatury, Hudby a Uměrrí, Praha, 1956

Steopoe, Al., *Materiale de construcție,* Editura Tehnică, București, 1964

Tabasso M. L., *Soluble Salts: Formation, Decay, Mechanisms,* în Regional Conservation Workshop on Western European Medieval wall Paintings, 1995, ICCROM / Romanian Ministery of Culture / ICOMOS (Germany)

Theophilus, *The Various Art,* Thomas Nelson and Sons Ltd., London, 1961

Thomson, V. D., *The Materials and Techniques of Medieval Painting,* George Allen & Unwin LTD., London, 1956

Toishi, K., *Note sur les dangers de la formation d'aérosols issus du béton frais dans les musées,* Laboratoire de Recherche des Musées de France, Annales, (1975), pag. 42-44

Toishi, K., Kenjo, T., *Some Aspects of the Conservation of Works of Art in Buildings of New Concrete,* Studies in Conservation, (1975) 20, pag. 118 - 122

Toishi, K.; Kenjo, T., *A Simple Method of Measuring The Alcalinity of Air in New Concrete Buildings*, Studies in Conservation, (1968) 13, pag. 213-214

Torraca, G., *Solubility and Solvents for Conservation Problems*, International Centre for the Studies of the Preservation and the Restoration of Cultural Property, Rome, 1975

Vibert, J.G., *La Science de la Peinture*, Paul Ollendorff, Editeur, Paris, 1893

Vinner, A.V., *Materiali I tehnika monumentalno-decorativnoi jivopisi Stennaia, plafonnaia i decorativnaia jivopis*, Iscustvo, Moskva, 1953

Vitruviu, *Despre Arhitectură*, Editura Academiei R.P.R., București, 1964

Wehlte, K., Werkstoffe und Techniken der Malerei, Otto Maier Verlag, Ravensburg

Wolbers, R C. *Notes for Workshop on New Methods in the Cleaning of Painzings*, Getty Conservation Institute, Marina del Rey CA1990

*** **Enciclopedia de Chimie**, Editura Științifică și Enciclopedică, București, 1989

*****Erminia Picturii Bizantine**, după versiunea lui Dionisie din Furna, Editura Mitropoliei Banatului, Timișoara, 1979

*****Angelo Schellacs and Refined Schellac Wax**, *Technical brochures on schellac*, W.F. Rhodes et Co., Ltd., London, 1947

*****Synthetic Materials Used in the Conservation of Cultural property**, Roma, International Center for the Study of the Preservation and the Restauration of Cultural Property. Works and publication, V, 1963

Index

A

B

C

D

E

F

Destinul prestigiosului investigator chimist, Domnul Ioan Istudor, este legat direct de avuţia culturală a României. Pe aceasta a servit-o de mai bine de 5 decenii, cu o devoţiune exemplară, încercată doar de frecvente şi greşite măsuri administrative şi mereu nerăsplătită.

Chimistul şi deopotrivă conservatorul de monumente istorice, Ioan Istudor a dăruit în acest răstimp numeroase şi esenţiale informaţii ştiinţifice capabile să fundamenteze studiile arheologilor, istoricilor, istoricilor de artă şi arhitecţilor preocupaţi de cronologie, interpretare stilistică, iconografie sau de istoria propriu-zisă – miile sale de buletine de analiză, datele exacte oferite cu gentileţe, au contribuit la cele mai corecte soluţii şi măsuri din proiectele de restaurare, le-au adecvat pe acestea la realităţi de necontrazis.

Domnul Ioan Istudor a dat aşadar mereu celorlalţi – mai ales restauratorilor – din ceea ce înseamnă, incontestabil si sigur, "viaţa" monumentelor istorice, mecanismele ce dirijează în profunzime comportamentele materiei acestora. Prin ştiinţa Domniei Sale, piatra, cărămida, lemnul, părţile metalice, lianţii şi culorile, felul în care acestea asamblate sau individuale interacţionează în raport cu timpul, locul şi cu omul nu mai au secrete. Cele ce le-a desprins dintr-o cunoaştere directă, văzând şi revăzând cazurile – căci fiecare monument este un caz! –, le-a arhivat târziu şi cu multă acribie în pagini de carte. A preferat mai degrabă să ofere confraţilor şi semenilor săi, ca un adevărat magistru, din tezaurul său de experienţe punctând câte o opinie, confirmând un rezultat sau presupunere, servindu-i cu analize punctuale ca pe ceva de la sine înţeles. Nimic din orgoliile autoratului sau din primatul unui subiect nu este de întâlnit în opera sa. Da, opera, căci atunci când s-a decis, totuşi, să adune într-o lucrare rezultatele sale profesionale, a încheiat un adevărat tratat. Magistral ca profunzime de idei şi bogăţie de practici , un îndreptar şi o referinţă bibliografică totodată, o carte de folos comunităţii investigatorilor, restauratorilor şi conservatorilor contemporani dar şi generaţiilor care vor moşteni monumentele României.

Ioan Opriş